

**SYNTHÈSE ET ÉTUDE STRUCTURALE
DE COMPLEXES MIXTES DE COBALT(III) AVEC DES
AMINOTRICARBOXYLATES OPTIQUEMENT ACTIFS
ET DIFFÉRENTS ACIDES AMINÉS**

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences

par

JEAN-PIERRE HÄRING

ingénieur chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel

pour l'obtention du grade de
Docteur ès Sciences



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555006_0012

**SYNTHÈSE ET ÉTUDE STRUCTURALE
DE COMPLEXES MIXTES DE COBALT(III) AVEC DES
AMINOTRICARBOXYLATES OPTIQUEMENT ACTIFS
ET DIFFÉRENTS ACIDES AMINÉS**

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences

par

JEAN-PIERRE HÄRING

ingénieur chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel

pour l'obtention du grade de
Docteur ès Sciences

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Synthèse et étude structurale de complexes
mixtes de cobalt(III) avec des aminotricar-
boxylates optiquement actifs et différents
acides aminés
de Monsieur Jean-Pierre Haering

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury,

MM. les professeurs K. Bernauer, W. Marty,
C.W. Schläpfer (Fribourg) et R.A. Kolinsky
(Varsovie)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 4 juillet 1980

Le doyen:



K. Bernauer
K. Bernauer

Remerciements

=====

Le présent travail a été effectué de janvier 1976 à décembre 1979 dans les laboratoires de chimie inorganique de l'Université de Neuchâtel sous la direction de Monsieur le Professeur K. BERNAUER auquel j'exprime toute ma reconnaissance pour le soutien précieux et les conseils judicieux qu'il m'a donnés tout au long de ce travail.

Je remercie également Messieurs les Professeurs R.A. KOLINSKI, W. MARTY et C.W. SCHLÄPFER d'avoir accepté de faire partie du jury.

J'exprime aussi toute ma gratitude à tous ceux et à toutes celles qui m'ont aidé durant ce travail, en particulier à Monsieur T. FACCHINETTI.

A Madeleine

Table des matières

=====

1	Abréviations	1
2	Introduction	
	2.1 Généralités	3
	2.2 Rappels préliminaires	5
	2.3 Enoncé du problème	8
3	Synthèse et séparation des complexes mixtes avec l'acide pipéridine-N-acétique-cis-2,3-dicarboxy- lique et la valine	
	3.1 Introduction	11
	3.2 Synthèse du complexe mixte	12
	3.3 Configuration absolue	14
	3.4 Conclusion	15
4	Synthèse et séparation des complexes mixtes avec l'acide N-méthyl-R-aspartique-N-acétique et la valine	
	4.1 Introduction	19
	4.2 Séparation du mélange de synthèse	20
	4.2.1 Complexes neutres	20
	4.2.2 Complexes di et tri-anioniques	21
	4.2.3 Isomères géométriques cis-trans	23
	4.3 Isomérisation cis-trans	24
	4.4 Stéréosélectivité cis-trans	29
	4.5 Conclusion	31
5	Séparations et dédoublements	
	5.1 Introduction	33
	5.2 Modèle de séparation théorique	33
	5.3 Explication des séparations pratiques	35
	5.3.1 Séparation des isomères géométriques cis-trans	36
	5.3.2 Séparation des diastéréomères trans	37
	5.3.3 Séparation des diastéréomères cis	38
	5.4 Conclusion	39

6	Etude des spectres UV-visibles et CD	
	6.1 Introduction	41
	6.2 Spectres d'absorption visible	44
	6.3 Spectres de dichroïsme circulaire	46
	6.4 Conclusion	50
	6.5 Spectres CD	51
7	Etude empirique des effets CD additifs	
	7.1 Introduction	67
	7.2 Exemples d'additivité classique	67
	7.3 Etude d'un modèle additif cis-trans	71
	7.4 Test du modèle additif cis-trans par un calcul d'erreur	79
	7.5 Essai sur d'autres systèmes	83
	7.6 Conclusion	87
8	Synthèses et analyses	
	8.1 Synthèse de l'acide S-chlorosuccinique	89
	8.2 Synthèse de l'acide N-méthyl-R-aspartique- N-acétique	90
	8.3 Synthèse des complexes mixtes	94
	8.4 Mesures et données pratiques	101
	8.5 Valeurs expérimentales	
	8.5.1 Spectres visibles, maxima CD et rotations	106
	8.5.2 Spectres de dichroïsme circulaire	108
9	Résumé	123
10	Bibliographie	125
11	Appendice	127

1. Abréviations

=====

Dans ce travail, nous employons fréquemment les abréviations suivantes:

Ligands principaux tétradentés (type N-D3)

AMA acide aspartique-N-monoacétique

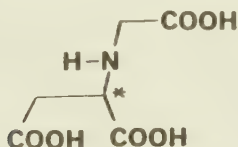


Fig. 1.1

PADC acide pipéridine-N-acétique-cis-2,3-dicarboxylique

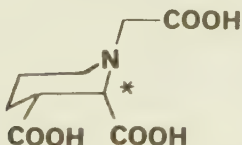


Fig. 1.2

MAA acide N-méthyl-aspartique-N-acétique

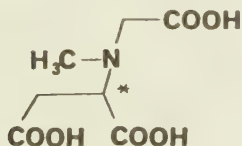


Fig. 1.3

L sauf mention expresse, un des trois ligands principaux ci-dessus

Ligands secondaires bidentés (type N-O)

- AA acide aminé déprotoné
- VAL valinato (valine déprotonée)
- etc... (selon les abréviations communément admises pour les acides aminés)

Complexes mixtes

T(S-MAA)(R-VAL) Na-trans-N-[Co(S-MAA)(R-VAL)]
 ou même dans certains cas précis
 TSR

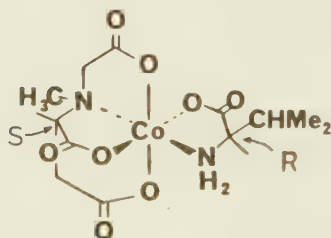


Fig. 1.4

Dans chaque cas, la chiralité des centres asymétriques (R,S ou RS) est précisée selon les règles de CAHN, INGOLD et PRELOG [1],[2].

2. Introduction

=====

2.1. Généralités

L'arrangement spatial de quatre entités différentes (1<2<3<4) réparties sur les sommets d'un tétraèdre peut choisir deux configurations qui ne sont pas superposables (fig. 2.1a et 2.1b).

La configuration 2.1a est l'image miroir de la configuration 2.1b.



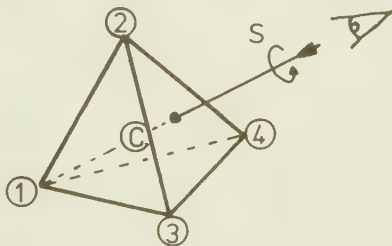
Fig. 2.1a



Fig. 2.1b

Ces deux tétraèdres sont appelés antipodes ou énantiomères. Un atome se trouvant au centre d'un tel tétraèdre est dit chiral (fig. 2.2)

Fig. 2.2



Sa chiralité est définie selon les règles de CAHN, INGOLD & PRELOG [1], [2].

Une molécule possédant plusieurs centres de chiralité est un diastéréomère.

Dans la nature, les systèmes biologiques sont souvent capables de reconnaître, donc de sélectionner, une configuration absolue déterminée. Ces systèmes sont aussi à même de synthétiser des molécules d'une configuration absolue définie. On parle alors de stéréosélectivité, de diastéréosélectivité ou de diastéréospécificité.

De tout temps, l'homme a étudié les phénomènes naturels afin de mieux les comprendre mais également pour les imiter. Dans le sujet qui nous intéresse, la compréhension du phénomène de diastéréosélectivité exige la construction de modèles plus simples que ceux existant dans la nature. En particulier, celui de la serrure-clé illustre très bien le problème [3].

Dans notre cas, de tels modèles sont concrétisés par la synthèse de complexes mixtes formés d'une matrice (métal), d'un substrat (ligand principal) et du (des) réactif(s) (ligand(s) secondaire(s)) [4].

Nous choisissons un système où le cobalt III joue le rôle de matrice (octaèdre, six liaisons), le substrat est un aminotricarboxylate (type N-O3) qui occupe quatre liaisons et le réactif un acide aminé (type N-O) qui se fixe sur les deux liaisons restantes (fig. 2.3).

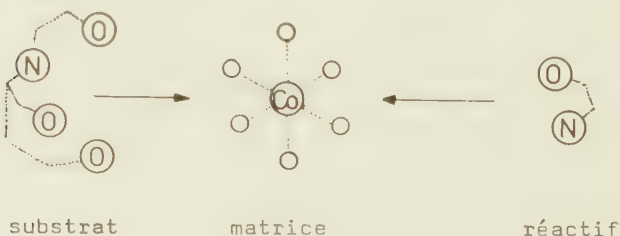


Fig. 2.3

On voit immédiatement l'intérêt de tels complexes dans le domaine de la synthèse asymétrique, celui de la catalyse etc...

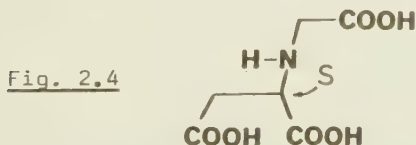
Les facteurs qui vont influencer la coordination des ligands autour du métal dépendent de leur chiralité et de leur configuration.

L'étude de tels systèmes reste souvent empirique, car il est rarement possible de prédire des stéréosélectivités. Il s'agit en résumé de déterminer les influences d'un ligand optiquement actif sur son environnement immédiat [5]. Dans ce domaine, le dichroïsme circulaire est peut-être la technique la plus appropriée à l'étude du pouvoir rotatoire. En particulier, l'additivité de certains effets permet de mieux cerner ce problème [6].

Dans le présent travail, nous étudions l'importance pratique du dichroïsme circulaire sur la configuration absolue d'une série de complexes mixtes.

2.2 Rappels préliminaires

Un bref rappel de quelques résultats obtenus par COLOMB est nécessaire pour la suite de ce travail [7], [8], [9]. Cet auteur décrit une série de complexes mixtes formés d'un ligand tétradenté bifurqué, un aminotricarboxylate (fig. 2.4) et d'un acide aminé (GLY, VAL, ALA, PHENALA, LEU et SER).



Une étude des modes de coordination de ces deux types de ligands autour d'un atome central montre que seuls quatre isomères peuvent se former avec S-AMA et S-AA (fig. 2.5).

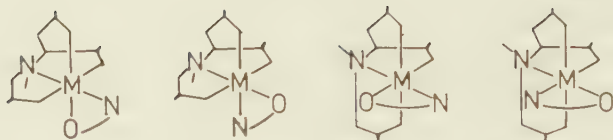


Fig. 2.5

Pour le ligand principal S-AMA deux modes de coordination sont donc théoriquement possibles (fig. 2.6a & 2.6b).

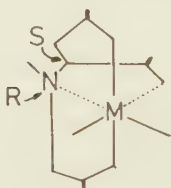


Fig. 2.6a

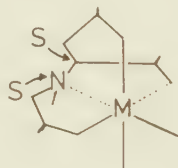


Fig. 2.6b

Deux arguments importants militent en faveur de la configuration 2.6a qui est celle adoptée par COLOMB:

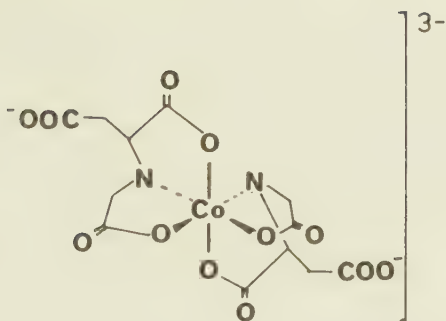
le premier est de nature stérique; en effet, deux cycles à cinq membres accolés dans un même plan représentent une situation moins favorable qu'un cycle à cinq et un cycle à six membres.

le second est un argument analytique; la comparaison des constantes de couplage des protons N-acétato géminaux avec d'autres complexes du même type confirme ce choix [10].

Ces arguments ne peuvent cependant pas être pris comme des preuves absolues.

Un bis-complexe formé de deux ligands principaux S-AMA est mis en évidence et caractérisé (fig. 2.7).

Fig. 2.7



Une proposition de structure absolue est donnée par analogie à d'autres complexes, aussi sur la base des constantes de couplage des protons N-acétato géminaux [10].

Ce complexe est de couleur violette indiquant que les azotes sont en position cis.

COLOMB ne met pas en évidence le complexe trans correspondant.

Lors de la purification de ses complexes (élimination du NaCl sur colonne Sephadex G-10), COLOMB remarque une bande de complexe cis lors du passage du complexe trans et vice et versa. Ceci malgré une bonne séparation préalable des isomères géométriques.

Il met en évidence une isomérisation cis-trans et en détermine le rapport à l'équilibre. Ce dernier ne correspond pas au rapport cis/trans de synthèse.

Dans ses conclusions, il propose deux mécanismes intramoléculaires qui se basent sur l'étude cinétique de cette isomérisation du premier ordre en $[OH^-]$ (fig. 2.8).

En résumé, la déchélation de l'acide aminé est favorisée soit:

- a) par la substitution directe du groupement hydroxyde
- b) par une déprotonation de l'azote du ligand principal, puis par une déchélation de l'acide aminé (mécanisme $SN_1(CB)$) [11].

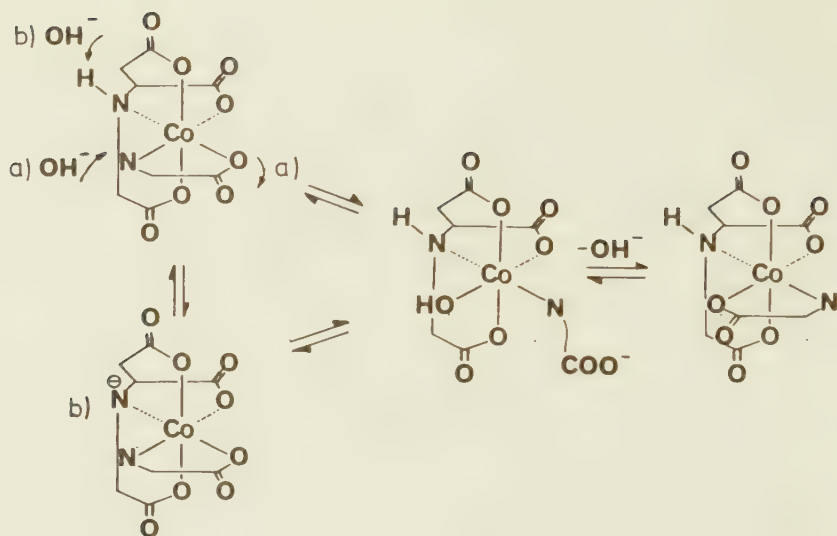


Fig. 2.8

L'auteur ne se prononce pas pour un des deux mécanismes.

2.3 Énoncé du problème

Au vu des résultats obtenus par COLOMB, le type de complexes possédant un ligand bifurqué tétradenté et un acide aminé paraît très intéressant.

Des modifications de ce système susceptibles de fournir des renseignements supplémentaires concernant la structure absolue et le mécanisme d'isomérisation cis-trans sont apportés par la synthèse de deux nouveaux ligands.

Afin de ne pas trop perturber le système, il s'agit de conserver un squelette de ligand principal identique à celui de AMA. La figure 2.9 schématise ce squelette commun.

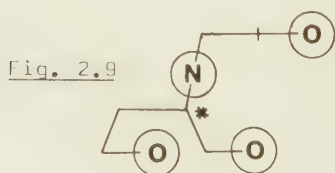


Fig. 2.9

4 atomes coordonnateurs ○
1 centre asymétrique *

Les ligands principaux PADC (fig. 2.10) et MAA (fig. 2.11) remplissent les conditions énoncées ci-dessus.

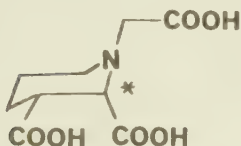


Fig. 2.10

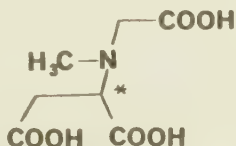


Fig. 2.11

Le PADC impose une configuration absolue déterminée à ce type de complexes mixtes et le MAA devrait permettre de mieux comprendre le mécanisme d'isomérisation cis-trans observé avec les complexes mixtes du type $[\text{Co}(\text{AMA})(\text{AA})]^-$. Dans le présent travail, un essai d'étude empirique des spectres de dichroïsme circulaire est entrepris pour le cas des complexes mixtes $[\text{Co}(\text{MAA})\text{VAL}]^-$ en vue d'obtenir des renseignements sur l'additivité des différentes contributions aux spectres CD. De tels renseignements pourraient fournir un outil important dans l'étude de complexes mixtes labiles.

3 Synthèse et séparation des complexes mixtes avec l'acide pipéridine-N-acétique-cis-2,3-dicarboxylique et la valine =====

3.1 Introduction

Dans les complexes des ligands bifurqués du type AMA, trois des quatre atomes coordonneurs ont une structure faciale imposée. La structure de ce type de ligand peut être résumée de la façon suivante (fig. 3.1) [12].

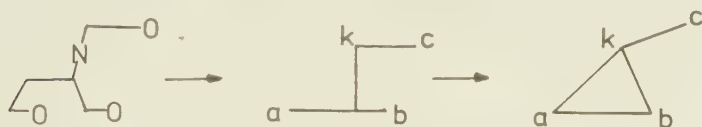


Fig. 3.1

Seul un bras de coordination, le N-acétate, a théoriquement le choix entre deux possibilités de fixation. La figure 3.2 montre qu'en se fermant, ce cycle de chélation va déterminer la chiralité de l'azote.



Fig. 3.2

Pour les raisons invoquées plus haut (étude RMN et stabilité configurationnelle peu favorable pour deux cycles à cinq accolés dans un même plan), COLOMB choisit la fermeture de ce cycle de chélation sur la position I.

Dans ce cas, la configuration absolue de l'atome d'azote est toujours inverse à celle du carbone en position alpha. En résumé on peut dire que la structure faciale des trois premiers atomes coordonneurs (a,b,k) et la fermeture du

bras N-acétate en position I plutôt qu'en position II imposent la chiralité de l'azote.

Ce problème peut cependant être inversé en maintenant toujours ces trois atomes (a,b,k) en position faciale et en imposant une chiralité définie à l'atome d'azote. La fermeture du cycle n'est alors possible que sur une seule position.

3.2 Synthèse du complexe mixte

La chiralité de cet azote est assurée en bloquant par exemple la liaison a) dans un cycle pipéridinique (fig. 3.3 & 3.4)

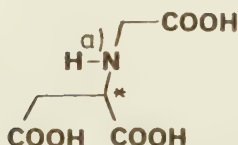


Fig. 3.3

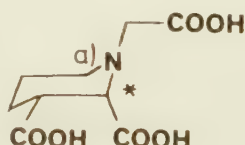
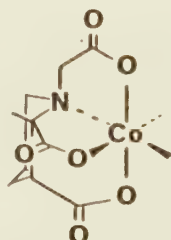


Fig. 3.4

La structure absolue d'un complexe mixte formé avec ce ligand (PADC) est donc prévisible puisqu'il a une seule possibilité de se coordonner dans une structure octaédrique (fig. 3.5).

Fig. 3.5



Actuellement, seule la synthèse du ligand racémique est réalisée [13]. De ce fait, lors de la synthèse de complexes mixtes avec RS-PADC et un antipode de la valine, deux paires de diastéréomères sont formées (voir 8.3) (fig. 3.6).

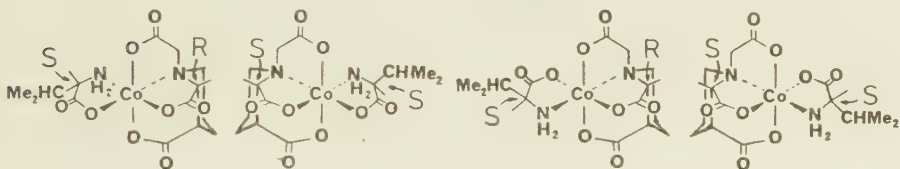
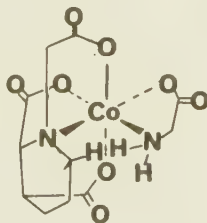


Fig. 3.6

La quantité des diastéréomères cis formés lors de la synthèse est très faible. Elle est estimée à environ 2 % des diastéréomères trans. Ce faible rendement du complexe cis est dû aux encombrements stériques entre les substituants des deux azotes (fig. 3.7).

Fig. 3.7



La formation du complexe trans est donc favorisée. Le problème des rapports cis/trans est discuté plus en détail au chapitre 4.4.

Finalement, la séparation des diastéréomères trans s'effectue sur colonne (l=150 cm, ϕ =5 cm) contenant une résine Sephadex DEAE 25 avec NaCl 0.1 % comme éluant. La séparation des deux bandes chromatographiques est quantitative.

3.3 Configuration absolue

Les spectres visibles et CD des quatre diastéréomères trans formés avec les deux antipodes de la valine sont enregistrés. Un seul des quatre spectres visibles est représenté à la figure 3.8. Une analyse de ce type de spectres sera présentée au chapitre 6.2.

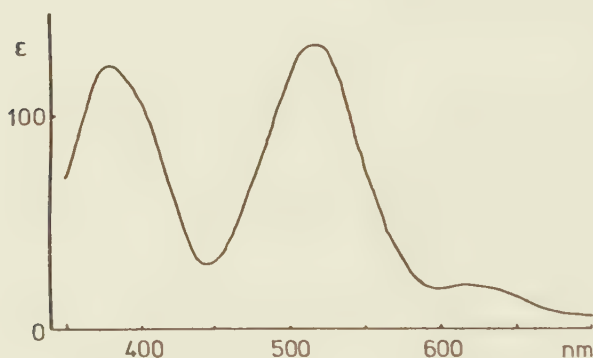


Fig. 3.8. Spectre UV-visible du $\text{trans-N-[Co(R-PADC)(R-VAL)]}^-$

Bien que les spectres de dichroïsme circulaire soient discutés de façon plus détaillée au chapitre 6.3, un certain nombre de remarques peuvent déjà être faites. La configuration absolue d'un complexe possédant des ligands optiquement actifs possède un certain pouvoir rotatoire qui est "traduit", entre autres, par le dichroïsme circulaire. Cette configuration absolue détermine le signe et l'importance des effets Cotton. L'interprétation du CD est donc principalement axée sur une technique comparative. Ce sont ces comparaisons des complexes formés avec PADC qui permettent de définir la configuration absolue de ceux formés avec S-AMA.

Les spectres CD des quatre diastéréomères trans sont représentés aux figures 3.9, 3.10, 3.11 & 3.12.

La comparaison avec les spectres CD de T(S-AMA)(S-VAL) et de T(S-AMA)(R-VAL) permet immédiatement, au vu de la similitude des effets Cotton, d'assigner une structure et un nom aux deux paires de diastéréomères formés avec le PADC. La similitude entre les spectres 3.11 et 3.12 nous amène à conclure avec certitude que la structure absolue proposée par COLOMB sur la base de considérations différentes est juste.

C'était le but principal de cette étude.

Il devient aussi possible dans le cas des séparations sur colonnes de préciser que les complexes possédant des ligands de chiralité opposée [T(R-PADC)(S-VAL) et T(S-PADC)(R-VAL)] sont élués en premier. Ils sont directement suivis par leur diastéréomère respectif T(S-PADC)(S-VAL) et T(R-PADC)(R-VAL).

Cet ordre d'élution est expliqué par une différence de polarité des diastéréomères. Une analyse générale traitant les séparations de complexes mixtes se trouve au chapitre 5.

3.4 Conclusion

Grâce aux spectres CD et à la certitude que le cobalt ne peut former que deux isomères géométriques avec un antipode du ligand principal PADC et un antipode de la valine, nous avons pu déterminer la configuration absolue de ce type de complexes mixtes.

Un déplacement important de l'équilibre cis-trans en faveur de l'isomère trans est observé avec ce ligand.

La diastéréosélectivité des complexes mixtes inertes et labiles avec le PADC et des ligands bidentés fait l'objet d'un autre travail [13].

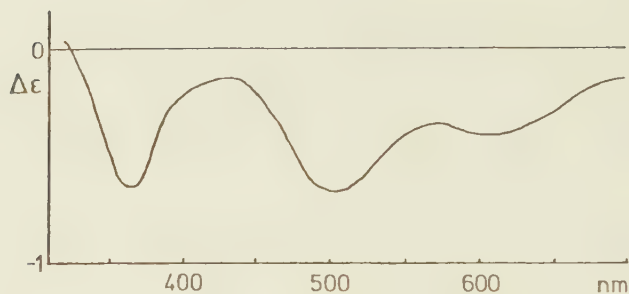


Fig. 3.9 : Spectre CD T(R-PADC)(R-VAL)

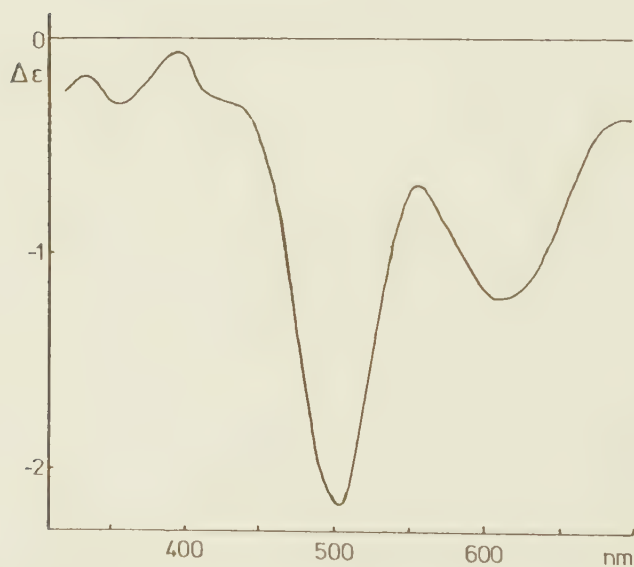


Fig. 3.10 : Spectre CD T(R-PADC)(S-VAL)

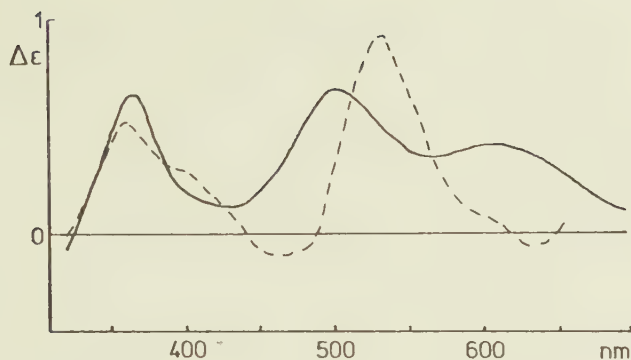


Fig. 3.11 : Spectres CD T(S-PADC)(S-VAL) (—)
T(S-AMA)(S-VAL) (---)

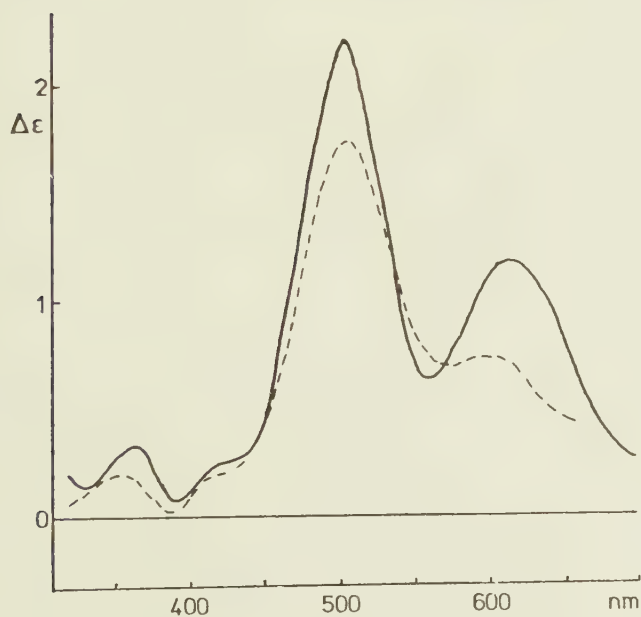


Fig. 3.12 : Spectres CD T(S-PADC)(R-VAL) (—)
T(S-AMA)(R-VAL) (---)

4 Synthèse et séparation des complexes mixtes avec l'acide N-méthyl-R-aspartique-N-acétique et la valine

=====

4.1 Introduction

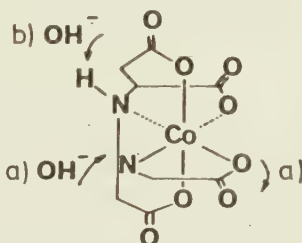
Le problème de la configuration absolue des complexes mixtes $[\text{Co}(\text{AMA})(\text{AA})]^-$ a été résolu par la synthèse et l'étude du complexe mixte $[\text{Co}(\text{PADC})(\text{VAL})]^-$ (voir chapitre 3).

Il reste donc la question du mécanisme d'isomérisation cis-trans à résoudre.

Comme pour le cas de la structure absolue, il s'agit d'utiliser un ligand possédant le même squelette de base susceptible d'apporter des informations supplémentaires sur le mécanisme de cette isomérisation.

La figure 4.1 rappelle les deux propositions qui sont en accord avec les observations expérimentales (pour le mécanisme complet, se référer au chapitre 2.2).

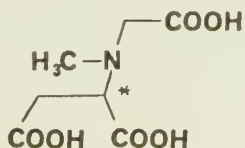
Fig.4.1



En remplaçant le proton de l'azote du ligand principal par un groupement méthyle, les conditions requises pour la proposition b) de ce mécanisme ne sont plus remplies.

L'étude de l'éventuelle isomérisation cis-trans d'un complexe mixte formé avec ce nouveau ligand principal (fig. 4.2) fournira de nouvelles indications sur ce mécanisme. La synthèse de cette molécule est décrite au chapitre 8.

Fig. 4.2



4.2 Séparation du mélange de synthèse

La synthèse des complexes mixtes avec MAA est décrite au chapitre 8. Le mélange réactionnel est séparé sur une petite colonne Sephadex DEAE 25 ($l=20$ cm, $\phi=1,5$ cm) avec NaCl 0,1 % comme éluant. Cette séparation est illustrée à la figure 4.3.

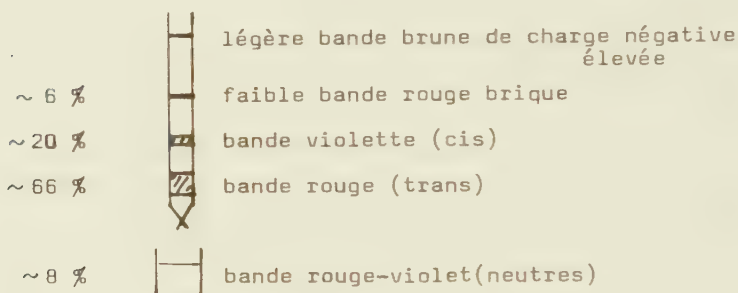


Fig. 4.3

4.2.1 Complexes neutres

Cette bande, éluée à l'eau, contient principalement un mélange d'isomères formés avec l'acide aminé. La formule brute de ce mélange est vraisemblablement $[\text{Co}(\text{AA})_3]$. Les spectres visible et CD sont présentés à la figure 4.4.

Quelle que soit la chiralité du ligand principal, le spectre R correspond au complexe formé avec la R-valine, le spectre S celui formé avec la S-valine et la ligne de base se confond avec les complexes neutres formés avec la RS-valine. Ces quelques constatations sont en accord avec la formule brute proposée.

Ces composés sont cependant sans grand intérêt pour notre travail. Aucune analyse n'est effectuée pour la représentation des spectres CD et les coefficients d'extinction pour la bande I sont fixés à une valeur moyenne de 150 [14].

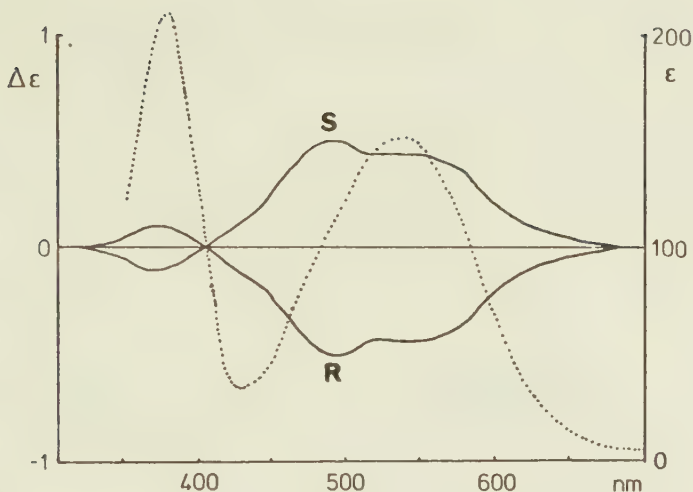


Fig. 4.4 : Spectres UV-visible (.....) et CD (—) de $[\text{Co}(\text{VAL})_3]$

4.2.2 Complexes di et tri-anioniques

Avant de passer à une étude détaillée des isomères géométriques *cis* et *trans*, le cas des bandes contenant des complexes de charges plus élevées (-2 et -3) est étudié. Avec MAA le biscomplexe correspondant au $\text{cis-N}[\text{Co}(\text{AMA})_2]^{-3}$ étudié par COLOMB ne se forme pas lors de la synthèse des complexes mixtes. La formation d'un biscomplexe *cis* avec MAA est stériquement difficile. Les deux groupements méthyles se gênent mutuellement beaucoup trop et il n'est pas possible de construire cette molécule avec des modèles à calottes.

En travaillant avec un excès du ligand principal MAA, un complexe rouge se forme en plus. Sa vitesse d'élution correspond à celle du biscomplexe $\text{cis-N}[\text{Co}(\text{AMA})_2]^{-3}$. La couleur de ce complexe indique que les azotes sont en position *trans*. Nous attribuons ainsi la formule $\text{trans-N}[\text{Co}(\text{MAA})_2]^{-3}$.

à ce composé.

L'absence d'un biscomplexe trans lors de la synthèse des complexes mixtes $[\text{Co}(\text{AMA})(\text{AA})]^-$ indique que ce dernier est sensiblement moins stable que l'isomère cis. Les modèles montrent que les groupements acétates libres peuvent s'approcher l'un de l'autre sans problème dans le complexe cis, pour entourer par exemple un centre positif, alors qu'ils sont opposés dans le complexe trans (fig. 4.5 a & b).



Fig. 4.5a

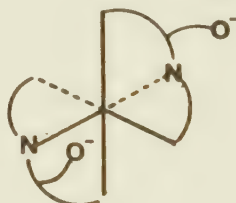


Fig. 4.5b

Ainsi, le biscomplexe cis pourrait être favorisé par la formation d'une paire d'ions. Ce problème n'a cependant pas été étudié dans le cadre de ce travail.

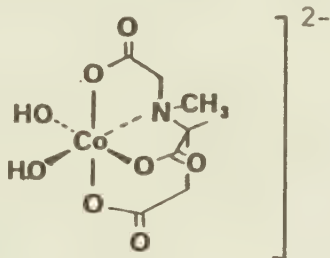
Lors de la séparation des mélanges réactionnels des complexes formés avec MAA, une faible bande rouge brique se déplaçant deux fois plus lentement que la bande cis et six fois plus lentement que la bande trans est observée. Une proposition sur la nature de ce complexe est donnée en accord avec les observations suivantes:

- charge: vraisemblablement -2 au vu de son élution sur résine anionique
- CD : ce complexe ne présente une activité optique (et par conséquent un spectre CD) que lorsque le ligand MAA est optiquement actif.

De plus, les spectres CD obtenus sont toujours identiques

quels que soient la nature et l'antipode de l'acide aminé choisi. Il s'agit donc vraisemblablement du complexe $[\text{Co}(\text{R-MAA})(\text{OH})_2]^{2-}$ illustré à la figure 4.6

Fig. 4.6



4.2.3 Isomères géométriques cis-trans

Une comparaison des spectres CD, analogue à celle effectuée entre les complexes mixtes $[\text{Co}(\text{AMA})(\text{VAL})]^-$ et $[\text{Co}(\text{PADC})(\text{VAL})]^-$, confirme une structure absolue identique pour les complexes mixtes $[\text{Co}(\text{MAA})(\text{VAL})]^-$. La comparaison des spectres CD est illustrée à la figure 4.7.

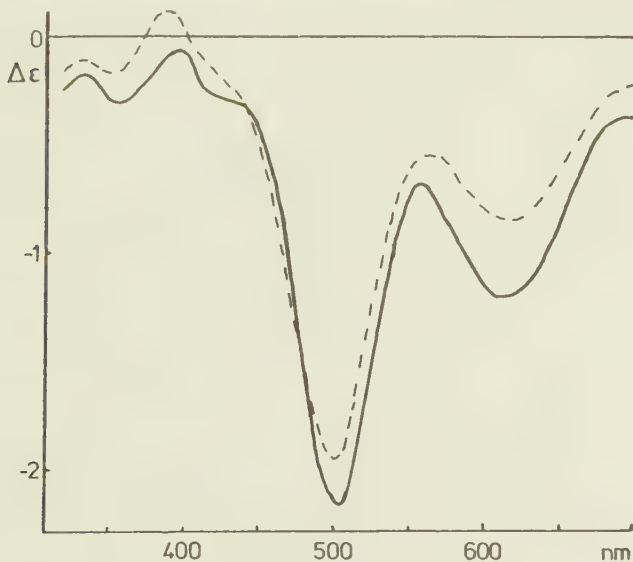


Fig. 4.7 : Spectres CD T(R-PADC)(S-VAL) (—) T(R-MAA)(S-VAL) (---)

Il est mentionné au début de ce chapitre (fig. 4.3) que le complexe trans se forme en quantité plus importante que le complexe cis (~66 % et ~20 % respectivement). Ce problème de stéréosélectivité cis-trans nous paraît suffisamment important pour justifier un développement particulier à la fin de ce chapitre.

4.3 Isomérisation cis-trans

Des cinétiques sont effectuées avec les complexes cis(trans) $[\text{Co}(\text{R-MAA})\text{VAL}]^-$ et cis(trans) $[\text{Co}(\text{R-MAA})\text{GLY}]^-$ dans les mêmes conditions que celles choisies par COLOMB [7].

Le maximum des spectres visibles des complexes cis (environ 580 nm) se déplace en direction du maximum des complexes trans (environ 510 nm). Les spectres successifs accusent cependant une nette diminution d'intensité, ce qui ne nous permet pas d'observer de points isosbétiques. Cet abaissement des maxima va de pair avec une décomposition du complexe mixte (présence de cobalt II dans les solutions). Ce phénomène n'est remarqué que dans le sens cis $\rightarrow$ trans. De plus le temps nécessaire à cette transformation est environ deux cents fois plus long pour les complexes mixtes contenant le ligand principal MAA que pour ceux formés avec le ligand principal AMA.

Un autre exemple montre qu'à température ambiante et en solution aqueuse cette transformation n'apparaît pas du tout après une année pour $\text{C}(\text{R-MAA})(\text{R-VAL})$. Les spectres de dichroïsme circulaire montrent que nous avons exactement les mêmes produits. Seule une diminution de la concentration souligne une légère décomposition du complexe. Au vu de ces résultats, l'isomérisation cis-trans ne peut être formellement exclue dans le cas des complexes mixtes du type $[\text{Co}(\text{MAA})\text{AA}]^-$. Elle n'est cependant pas comparable à celle rencontrée chez COLOMB.

Ces faits démontrent donc, en revenant à la figure 4.1, que chez cet auteur, le mécanisme prépondérant est du type b) ($\text{SN}_1(\text{CB})$).

Ce cas constitue un exemple supplémentaire indiquant que la présence d'un proton N-H est une condition nécessaire pour ces substitutions en milieu basique.

Apparemment, l'efficacité de la base conjuguée, obtenue par déprotonation de l'amine secondaire, vis-à-vis des deux groupements carboxylates sortants (cis ou trans) est similaire [9]. Ce fait indique que dans ces systèmes (cis et trans), il n'y a pas de stabilisation particulière d'un état intermédiaire à coordination insaturée. Cette constatation éliminerait l'hypothèse d'une stabilisation de l'intermédiaire par liaisons π entre le cobalt et l'azote déprotoné [15]. Cependant les conditions de symétrie pour une telle liaison ne sont pas remplies dans ce système.

Quelques essais qualitatifs d'isomérisations sont effectués avec le T(R-MAA)(R-VAL) et le C(R-MAA)(R-VAL) en présence de charbon actif. Ils sont résumés aux figures 4.8 et 4.9.

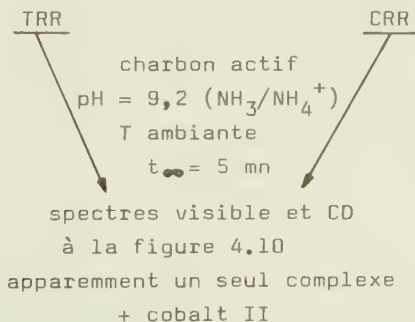
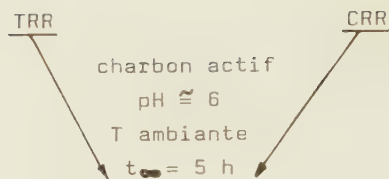


Fig. 4.8



spectres visible et CD
à la figure 4.11
↓
séparation sur micro
colonne



deux produits non
caractérisés

cis complexe } ~90 %
trans complexe }

rapport cis/trans = 0,28

Fig. 4.9

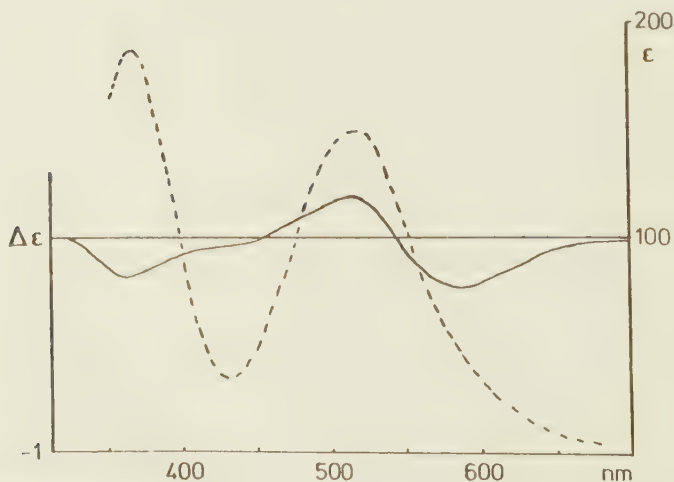


Fig. 4.10 : Spectres visible (-----) et CD (—) après réaction sur charbon actif à $\text{pH} = 9,2$

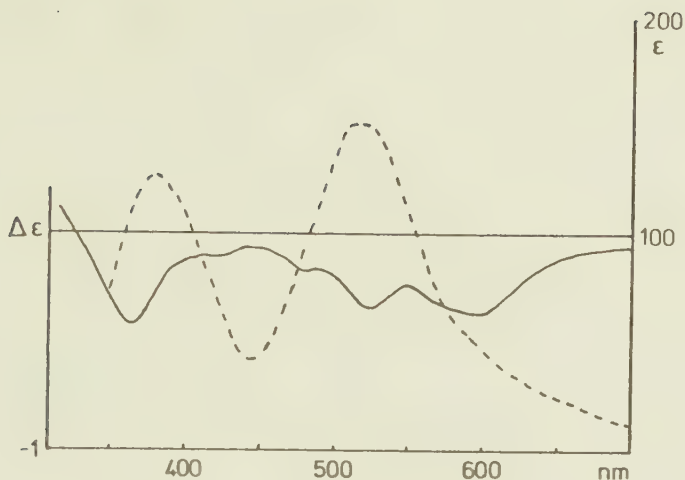


Fig. 4.11 : Spectres visible (-----) et CD (—) après réaction sur charbon actif à $\text{pH} \approx 6$

A $\text{pH} = 9,2$ (tampon ammoniacal) la vitesse de réaction en présence de charbon actif est considérablement augmentée. Il n'est cependant pas possible de proposer une structure et un mécanisme sur la base des renseignements en notre possession. La présence d'une quantité non négligeable de cobalt II est prouvée par un test du thiocyanate positif.

L'isomérisation cis-trans qui se déroule à $\text{pH} \approx 6$, toujours en présence de charbon actif, peut être attribuée à un mécanisme redox. L'isomérisation se déroule au niveau d'un complexe labile de cobalt II [16].

Pour cette isomérisation, la bande I (basse énergie) du spectre visible du mélange à $t = \infty$ est légèrement déplacée vers les longueurs d'onde élevées. Ce changement correspond à la superposition des spectres des bandes I du complexe cis et du complexe trans ($\sim 22\%$ et $\sim 78\%$ respectivement).

L'addition des spectres CD du TRR et du CRR dans les mêmes proportions (78:22) donne un spectre [C+T]. La différence

de ce spectre avec le spectre CD [4.11], soit $[4.11] - [C+T]$, donne le spectre illustré à la figure 4.12.

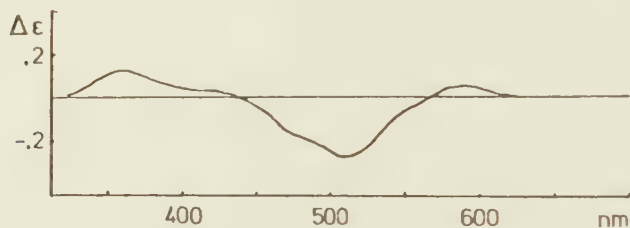


Fig. 4.12 : Spectre CD $[4.11] - [C+T]$

Ce dernier est presque antipode au spectre CD [4.10], ce n'est cependant pas la seule similitude au niveau des spectres. Si nous reprenons les spectres visibles, la moyenne du rapport des bandes II/I est égale à 0,75 pour le complexe cis et à 0,80 pour le complexe trans. Pour le spectre visible [4.11] ce rapport est de 0,83. Cette valeur indique que le spectre visible correspondant au spectre CD calculé [4.12] doit posséder une bande II plus importante que la bande I.

Si nous fixons arbitrairement ce rapport à 1,24 (égal à celui du spectre visible [4.10]), nous obtenons une quantité de complexes inconnus environ égale à 6 %. Ce résultat est de l'ordre de grandeur des estimations visuelles. Un de ces complexes pourrait correspondre au dihydroxo-complexe décrit à la figure 4.6.

En résumé ces essais montrent que l'isomérisation a bien lieu en milieu légèrement acide et en présence de charbon actif. Le rapport des isomères géométriques après l'isomérisation est identique au rapport de synthèse.

Cette isomérisation n'a pas lieu en milieu basique car la décomposition du complexe semble plus rapide. Dans ce cas, le charbon actif ne fait vraisemblablement qu'accélérer le processus observé au début de ce chapitre, lors des comparaisons effectuées avec les cinétiques étudiées par COLOMB.

4.4 Stéréosélectivité cis-trans

Lors de la synthèse de complexes mixtes de type (N2-O4) formés d'un ligand tétradenté (N-O3) et d'un ligand bidenté (N-O), la probabilité statistique de former un complexe trans-N est égale à celle de former un complexe cis-N. En réalité les empêchements stériques peuvent avantager la formation d'un des isomères géométriques.

Avec des ligands principaux du type de l'acide alaninate-N,N-diacétique (alada) et la S-proline comme ligand secondaire, KOINE & EOLL. observent exclusivement la formation de l'isomère trans [17], [18], [24].

Ces auteurs attribuent cette stéréosélectivité aux empêchements stériques provoqués par l'hétérocycle de la proline.

La stéréosélectivité rencontrée pour les isomères géométriques des complexes mixtes formés avec les ligands principaux PADC et MAA est aussi due à des empêchements stériques entre les substituants des azotes en position cis.

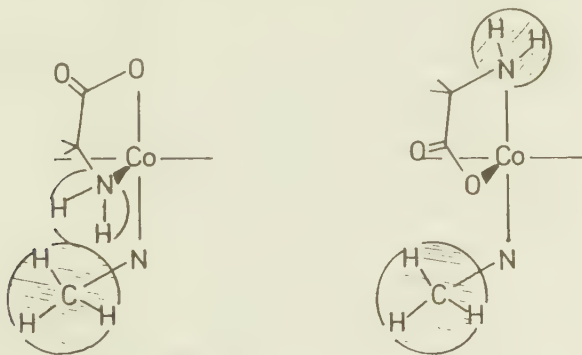


Fig. 4.13

Ce cas est illustré (fig. 4.13) avec un acide aminé quelconque et un groupement méthyle sur l'azote du ligand principal (cas de MAA).

La possibilité de favoriser l'isomère trans d'un complexe

mixte peut donc être influencée par le ou les substituants fixés sur l'azote du ligand principal ou celui du ligand secondaire.

L'augmentation de la substitution de l'azote du ligand principal va de pair avec la diminution du rapport cis/trans (tableau 4.1).

L sec.	VAL	VAL	VAL
L princ.	AMA	MAA	PADC
subst.	Co--N-H	Co--N-CH ₃	Co--N-CH ₂
cis/trans	1	0,3	0,02 *)

*) estimé

Tableau 4.1

En variant le substituant de l'azote du ligand secondaire, nous observons des résultats similaires (tableau 4.2).

L princ.	MAA	MAA
L sec.	VAL	SARC *)
subst.	Co--NH ₂	Co--NH-CH ₃
cis/trans	0,3	- **)

*) sarcosine (N-méthyl-glycine)

***) pas de complexe cis observé

Tableau 4.2

En variant la durée de synthèse (de deux minutes à sept heures) le rapport cis/trans reste constant $[0,29 \pm 0,02]$. Il correspond au rapport cis/trans à l'équilibre de l'isomérisation du trans(cis)(R-MAA)(R-VAL) sur charbon actif (0,28) (voir figure 4.9).

Après deux minutes déjà, la formation des deux isomères géométriques est complète à plus de 90 % du

rendement expérimental. Elle est optimale entre 40 et 60 minutes puis décroît à nouveau (rendement ~80 % après six heures).

La quantité d'hydroxo-complexe est proportionnelle à celle des isomères géométriques.

Seule la présence des complexes neutres $[\text{Co}(\text{VAL})_3]$ évolue au cours du temps. Ces complexes ne se forment qu'après environ 20 minutes de synthèse pour atteindre 8 % des autres complexes mixtes formés. Leur évolution est ensuite proportionnelle à celle des isomères géométriques.

4.5 Conclusion

Les essais décrits dans ce chapitre nous permettent d'attribuer un mécanisme précis ($\text{SN}_1(\text{CB})$) à l'isomérisation des complexes mixtes $[\text{Co}(\text{S-AMA})(\text{AA})]^-$.

Pour les complexes mixtes $[\text{Co}(\text{R-MAA})(\text{AA})]^-$ on peut distinguer quatre cas :

- a) complexe $\xrightarrow{\text{pH} \approx 6}$ pas de réaction
- b) complexe $\xrightarrow{\text{pH} = 9,2}$ décomposition
(plusieurs mois)
- c) complexe $\xrightarrow{\text{pH} \approx 6}$ isomérisation
charbon actif (5 heures)
- d) complexe $\xrightarrow{\text{pH} = 9,2}$ décomposition
charbon actif (5 minutes)

Le MAA clôt, dans ce travail, cette série de trois ligands (AMA, PADC et MAA) possédant des squelettes similaires. Chacun possède des propriétés étroitement liées aux substituants de son atome d'azote.

Le comportement du ligand principal MAA est également étudié avec les métaux labiles [13].

5 Séparations et dédoublements

=====

5.1 Introduction

Les séparations sur colonnes chromatographiques entrent pour une part importante dans l'acquisition des résultats du présent travail.

Deux types de résines sont principalement employés:

Premièrement les résines anioniques Sephadex DEAE 25 et Dowex 1x4 200-400 mesh. Les résultats obtenus avec ces deux résines sont similaires. Il est cependant plus facile de distinguer de faibles bandes chromatographiques colorées sur la Sephadex blanche.

Deuxièmement la résine Sephadex G-10. Elle nous permet d'éliminer une grande partie du chlorure de sodium provenant de l'élution sur colonnes anioniques.

5.2 Modèle de séparation théorique

Dans bien des cas, une séparation incomplète ne permet pas d'obtenir deux bandes bien définies et il n'est pas toujours possible d'améliorer ces séparations en allongeant la colonne, en diminuant la vitesse d'élution ou encore en changeant d'éluant. La méthode suivante, illustrée par un exemple, peut être mise à profit si des résultats qualitatifs sont suffisants.

Elle consiste en une addition proportionnelle des spectres CD de deux substances et elle donne tous les renseignements désirés sur la pureté et le taux de séparation dans un mélange.

Cet exemple pratique montre les spectres CD calculés de mélanges du T(R-MAA)(S-VAL) (0) et du T(S-MAA)(S-VAL) (10). Cette méthode est valable pour autant que (0) et (10) représentent les spectres de complexes purs.

spectre n°	[TRS]	+	[TSS]
(0)	100 %	+	0 %
(1)	90 %	+	10 %
⋮	⋮		⋮
(9)	10 %	+	90 %
(10)	0 %	+	100 %

Tableau 5.1

Ces deux diastéréomères ont des $\Delta\epsilon_{\max}$ de signes opposés mais de valeurs absolues assez différentes ($\Delta\epsilon_{\text{TRS}} = -1.9$ et $\Delta\epsilon_{\text{TSS}} = 0.5$). La comparaison des spectres CD montre que l'aspect général des courbes ressemble plus souvent à une des formes extrêmes (celle de TRS (0)) (fig. 5.1).

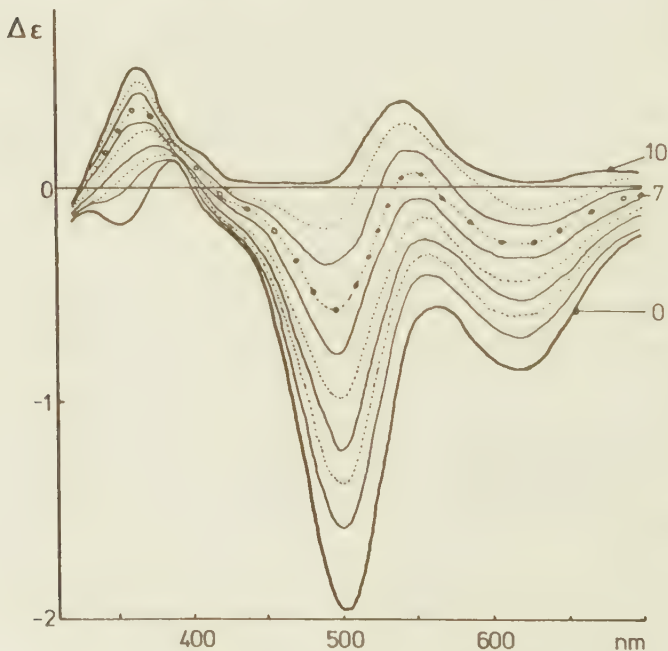


Fig. 5.1

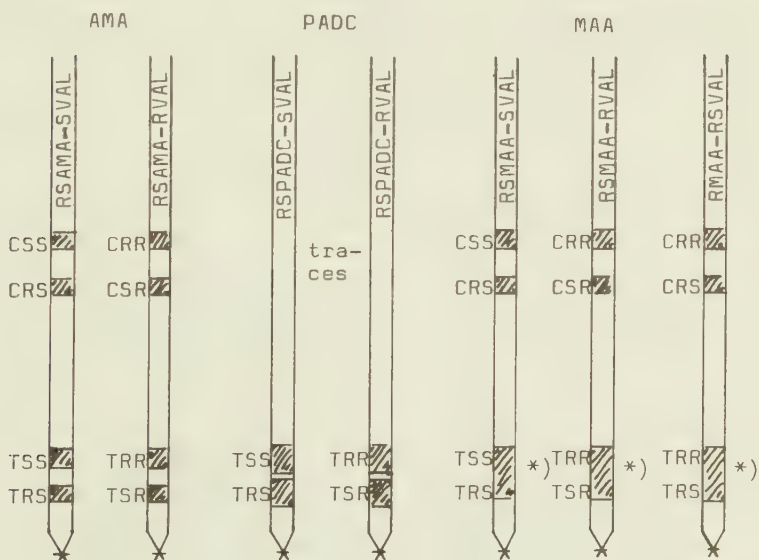
Par exemple, la forme générale de la courbe (7) [30 % (0) + 70 % (10)] ressemble plus à la forme de (0) qu'à celle de (10).

Il est souvent judicieux d'effectuer une telle séparation théorique. Elle permet de déterminer de façon sûre et rapide la pureté d'un mélange en comparant simplement les spectres CD. De plus tous les spectres CD intermédiaires sont retrouvés dans cette addition complémentaire, apportant ainsi la preuve que la bande chromatographique n'est constituée que de deux espèces chimiques.

5.3 Explication des séparations pratiques

Un essai d'explication des différentes séparations est donné en fonction des résultats obtenus.

A la figure 5.2, un aperçu schématisique des différentes séparations effectuées résume la situation.



*) mauvaise séparation, voir le cas étudié sous 5.2

Fig. 5.2

A charge constante, les facteurs entrant en ligne de compte lors de la séparation de complexe sur une résine sont:

l'éluant

l'affinité du complexe pour la résine (ou sa polarité vis-à-vis de cette dernière)

Dans notre cas, le type et la concentration de l'éluant restent identiques (NaCl 0.1 %). Ce facteur n'intervient donc pas comme élément de discrimination.

Seule entre donc en considération l'affinité du complexe pour la résine. L'augmentation de la différence des polarités de deux complexes est proportionnelle à leur séparation.

C'est vu sous cet angle que nous tentons d'expliquer les résultats des différentes séparations expérimentales.

5.3.1 Séparation des isomères géométriques cis-trans

Ce cas est traité en ne considérant que le chromophore CoN_2O_4 . Le trans-N et le cis-N deviennent respectivement (fig. 5.3 & 5.4) :



Fig. 5.3

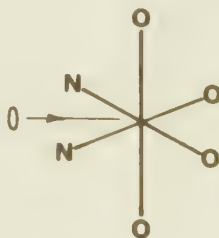


Fig. 5.4

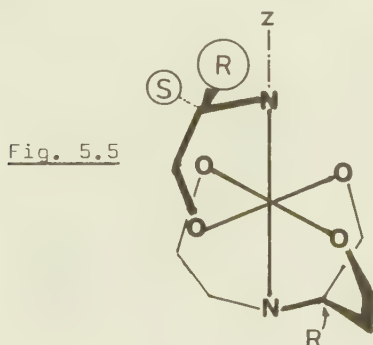
La symétrie du trans-N (D_{4h}) est plus élevée que celle du cis-N (C_{2v}). La polarité de ce dernier est donc plus élevée. Ce fait est vérifié dans la pratique; la vitesse d'élution du complexe cis est presque deux fois plus petite que celle du complexe trans.

5.3.2 Séparation_des_diastéréomères_trans

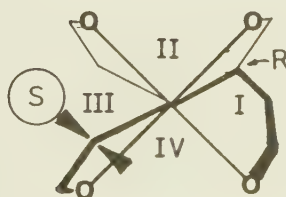
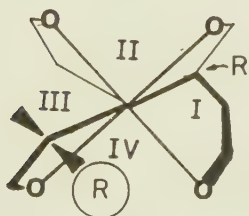
Cette séparation est moins bonne que celle des isomères géométriques cis-trans. Les différences de polarité sont donc plus faibles et par conséquent plus difficiles à mettre en évidence.

Etudions la séparation du T(R-MAA)(S-VAL) et du T(R-MAA)(R-VAL). Une démarche analogue à celle qui va suivre peut être effectuée avec les diastéréomères correspondants ainsi qu'avec les autres ligands principaux.

Pour le T(R-MAA)(S ou R-VAL) (fig. 5.5) les éléments déterminant la différence de polarité entre chaque diastéréomère sont la position du reste de l'acide aminé et le cycle de chélation à six membres (en gras sur la figure).



Selon l'axe z (N-Co-N) les deux diastéréomères apparaissent comme suit (fig. 5.6 & 5.7) :



TRR (fig. 5.6) : les deux groupements déterminant la polarité se trouvent dans deux quadrants juxtaposés (I & IV).

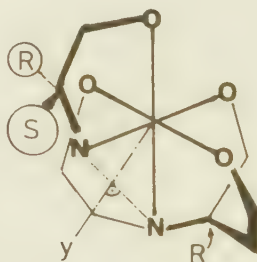
TRS (fig. 5.7) : les deux groupements précités se trouvent dans deux quadrants opposés (I & III).

La situation la plus symétrique est visiblement la deuxième. De ce fait, la polarité du TRR est légèrement plus importante. Expérimentalement, ce dernier est mieux retenu sur la résine.

5.3.3 Séparation_des_diastéréomères_cis

La séparation est meilleure pour les diastéréomères cis (fig. 5.8). Les différences de polarités sont donc plus importantes.

Fig. 5.8



Mais la discussion ne peut être axée sur les mêmes arguments que ceux employés pour les diastéréomères trans, car les atomes d'azotes jouent cette fois un rôle prépondérant. C'est donc autour de l'axe y (passant par l'atome de cobalt et le milieu de l'axe N-N) qu'il faut trouver une différence de polarité. Sur les figures 5.9 et 5.10 le premier carbone à partir de l'azote du ligand principal qui perturbe la symétrie est entouré d'un cercle. C'est le cycle de chélation contenant ce carbone qui est pris comme deuxième point de référence dans la détermination de la dif-

férence de polarité (le premier étant toujours le reste de l'acide aminé).

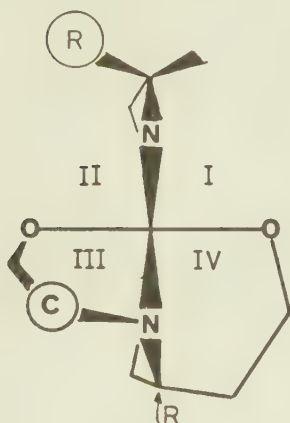


Fig. 5.9

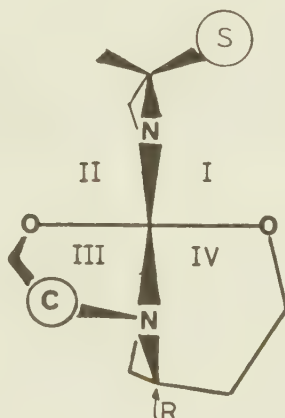


Fig. 5.10

CRR (fig. 5.9) : les deux groupements déterminant la polarité se trouvent dans deux quadrants juxtaposés (II & III).

CRS (fig. 5.10) : les deux groupements précités se trouvent dans deux quadrants opposés (I & III).

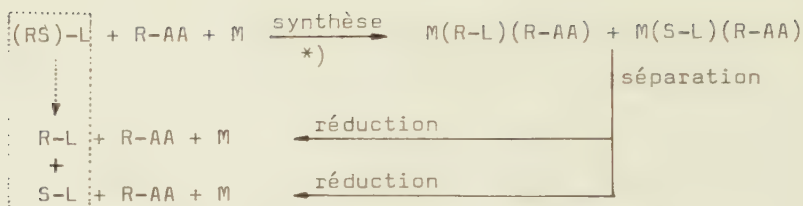
La situation la plus symétrique est à nouveau la deuxième, la polarité est donc plus importante pour CRR. Expérimentalement c'est lui qui est mieux retenu sur la résine.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence l'importance des séparations sur colonnes et leur mécanisme.

La séparation des isomères géométriques ne pose en général pas de problème particulier, celle des diastéréomères par contre est plus délicate, mais d'un plus grand intérêt.

Cette séparation, suivie de la réduction des complexes par exemple, permet d'effectuer quantitativement des dédoublements de ligands (fig. 5.11).



*) pour cet exemple théorique, un seul isomère géométrique est pris en considération

Fig. 5.11

Il est en plus possible d'exploiter l'isomérisation cis-trans. Nous avons vu que les diastéréomères cis sont généralement mieux séparés que les diastéréomères trans. Le schéma suivant illustre un modèle de dédoublement basé sur cette propriété (fig. 5.12).

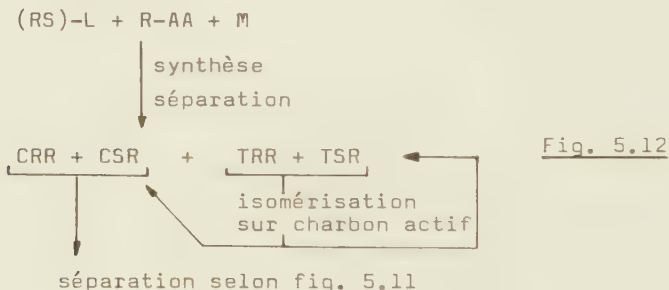


Fig. 5.12

Dans ce cas, l'isomérisation cis-trans serait mise à profit pour augmenter le rendement de ce dédoublement.

6 Etude des spectres UV-visibles et CD

=====

6.1 Introduction

Plusieurs techniques d'analyse permettent au chimiste de connaître la structure d'un complexe métallique. Parmi ces méthodes citons celles qui se basent principalement sur les transitions d-d du métal, soit:

- l'absorption dans le domaine visible
- la rotation
- le dichroïsme circulaire

Les rotations à quatre longueurs d'onde relevées pour tous les complexes mixtes (voir chapitre 8.5.2) ne seront pas analysées en particulier, seuls les spectres de dichroïsme circulaire et visibles sont traités en détail. Une étude empirique est entreprise pour les spectres CD (chapitre 7).

Pour une série de complexes du type (cis-N₂-O₄), DOUGLAS & COLL. soulignent que les spectres visibles montrent deux bandes d'absorption, les spectres ORD trois ou quatre suivant les cas et les spectres CD six. Dans ce dernier cas, chaque bande visible est donc séparée en trois composantes distinctes [19].

Cet exemple montre l'importance du dichroïsme circulaire pour l'analyse des transitions d-d.

En 1971, HAWKINS [6] mentionne que l'abondance des spectres CD pourrait être mise à profit dans une étude comparative systématique qui aboutirait à une série de règles empiriques simples. Celles-ci permettraient de déterminer une structure absolue à partir du spectre CD.

A notre connaissance aucune étude générale de ce type n'a été publiée, bien que la quantité de spectres CD n'ait cessé de croître. Certes, des théories semi-empiriques ont été développées, mais elles restent souvent abstraites et concernent davantage la compréhension du phénomène CD lui-même à partir d'exemples chimiques simples, que l'analyse générale de spectres.

Dans la majeure partie des cas, le CD n'est encore employé que pour effectuer des comparaisons entre différents complexes et déterminer ainsi une structure absolue par analogie. Un exemple est donné au début de ce travail (chapitre 3.3).

Il serait pourtant relativement facile d'analyser par ordinateur les milliers de spectres existants en se limitant par exemple à un métal ou à un type de ligand particulier. La raison de l'absence d'une telle comparaison provient du fait que les spectres CD sont souvent reproduits dans la littérature sans la précision nécessaire à une analyse détaillée; seuls les maxima sont généralement indiqués.

Au vu des résultats comparatifs effectués au chapitre 7, il paraît indispensable de travailler avec des spectres originaux pour connaître la forme exacte de la courbe. Afin de permettre une analyse à une échelle plus large, un système précis de publication des spectres serait hautement souhaitable. On pourrait reproduire les valeurs tous les dix nanomètres par exemple, ou même décomposer un spectre en ses différentes gaussiennes.

KATZIN & ELZIEZER comparent environ cent-cinquante spectres CD de complexes du cobalt III et les décrivent selon une nomenclature qualitative qui rend compte uniquement de l'intensité et du signe des bandes [20]. Cette méthode ne permet cependant pas une détermination des différents effets additifs d'un spectre CD.

A la fin du présent travail les $\Delta\epsilon$ de nos spectres sont donnés tous les dix nanomètres afin de rendre plus aisées d'éventuelles comparaisons futures.

Les coordonnées des spectres reproduits dans la littérature ne sont pas non plus unifiées. Trois unités sont couramment employées: le nombre d'ondes [kk], la fréquence [10^{13}sec^{-1}] et finalement la longueur d'onde [nm]. Les deux premières unités ont l'avantage d'être proportionnelles à l'énergie, la troisième de correspondre aux valeurs lues sur la majorité des appareils.

Cette dernière unité est utilisée dans ce travail. Une table de conversion se trouve au chapitre 8.4. Un exemple montre, à la figure 6.1, que la différence entre les deux systèmes d'unités ([nm] et [kK]) n'est pas très importante dans la région de la première bande d'absorption visible (700 à 500 nm).

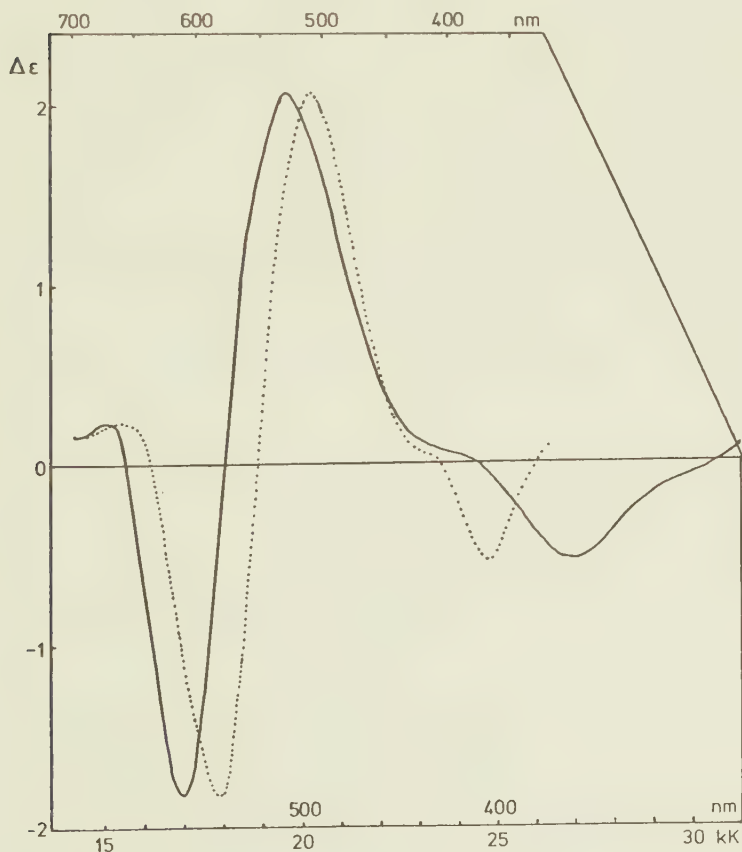


Fig. 6.1 : longueur d'onde [nm] (.....)
 nombre d'ondes [kK] (—)

6.2 Spectres d'absorption visible

En l'absence de ligands absorbants dans la région visible, tous les spectres d'absorption du cobalt III sont sensiblement identiques. Ils se résument en deux bandes généralement assez larges aux environs de 380 nm (bande II) et de 500 à 600 nm (bande I). Elles correspondent à des transitions d-d. Leur intensité et le rapport bande II sur bande I dépendent de la nature des ligands. Ces deux bandes correspondent à la division des cinq orbitales d qui sont au même niveau dans le cas de l'ion libre (symétrie sphérique). Lorsque la symétrie diminue, la division de ces états augmente et donne ainsi naissance à de nouvelles transitions. Dans les spectres visibles qui nous intéressent, la bande II du complexe cis indique une de ces divisions par un épaulement vers 410 nm. Les autres transitions sont en général masquées par le recouvrement des gaussiennes. Les spectres d'absorption des complexes cis et trans représentés aux figures 6.2 et 6.3 illustrent ces quelques remarques.

Les spectres de tous les complexes mixtes de ce travail sont forts semblables, c'est pourquoi nous nous bornons à représenter l'emplacement des deux bandes principales sur chaque spectre de dichroïsme circulaire. Les valeurs numériques du coefficient d'extinction (ϵ), du rapport et de la longueur d'onde des deux bandes se trouvent au chapitre 8.5.1.

La bande I du complexe cis (violet) est déplacée vers les basses énergies (environ 580 nm) alors que celle du complexe trans (rouge) se situe aux environs de 500 nm. Cette observation est en accord avec celle de KOINE & COLL.[18]. Par contre, une anomalie est rencontrée en ce qui concerne la largeur des bandes. Selon la théorie du champ cristallin, la division de chaque bande du complexe trans devrait être deux fois plus importante que celle du complexe cis. Le complexe trans devrait donc avoir des bandes deux fois

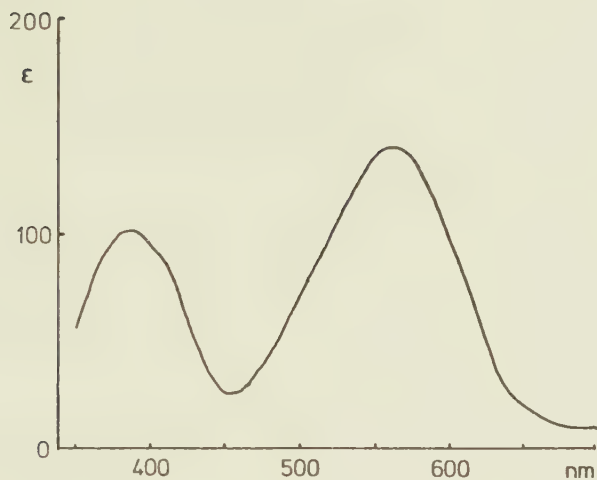


Fig. 6.2 : Spectre d'absorption UV-visible de C(R-MAA)(S-VAL)

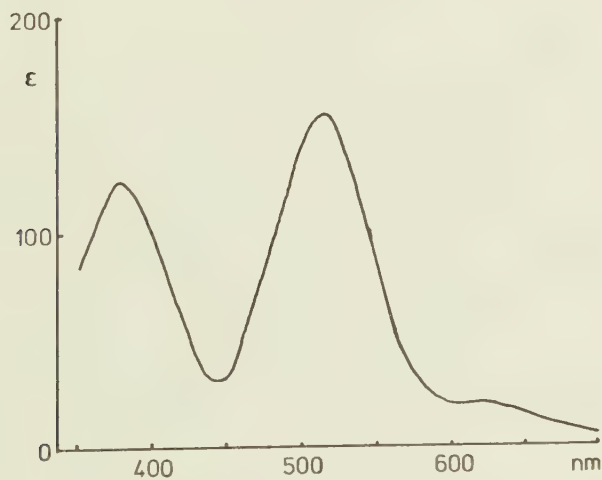


Fig. 6.3 : Spectre d'absorption UV-visible de T(R-MAA)(S-VAL)

plus larges [21].

Dans notre cas, la situation est inverse, les bandes des complexes cis sont sensiblement plus larges que celles des complexes trans. Cette anomalie pourrait avoir comme origine une distorsion importante de l'octaèdre [22]. Les spectres RMN des isomères géométriques confirment cette idée (voir chapitre 8.3).

Une détermination de structure par rayons X fournirait de plus amples renseignements sur la nature exacte d'une telle distorsion (longueur des liaisons, angles etc...). Il n'a cependant pas été possible de cristalliser ce type de complexes mixtes.

6.3 Spectres de dichroïsme circulaire

Les métaux de transition coordonnés avec des ligands optiquement actifs exhibent un effet Cotton dans la région d'absorption visible [23]. Le dichroïsme circulaire est la technique qui rend compte de cet effet. En règle générale les effets Cotton correspondant à la première bande d'absorption sont plus importants que ceux correspondant à la bande II [20].

Ce fait est très bien marqué pour les complexes cis. Pour les complexes trans, seuls les diastéréomères TRS et TSR obéissent à cette règle alors que les diastéréomères TRR et TSS montrent un effet Cotton plus intense à l'emplacement de la seconde bande visible. Cette anomalie, en plus de celle de la largeur des bandes visibles du cis et du trans, serait peut-être aussi due à une structure octaédrique de coordination non régulière.

Pour toutes ces raisons, nous ne tenterons pas d'attribuer les différents effets Cotton à des transitions particulières. Mentionnons simplement que les spectres CD des complexes cis montrent souvent une division triple de chaque bande visible.

Le pouvoir rotatoire d'un complexe peut être décomposé en plusieurs effets additifs distincts qui sont [6] :

- 1° l'effet vicinal d'un carbone optiquement actif contenu dans un ligand
- 2° l'effet vicinal d'un atome donneur
- 3° l'effet conformationnel
- 4° l'effet configurationnel
- 5° l'effet dû à la distribution des ligands unidentés

Seuls les points 1° à 4° entrent en ligne de compte pour les complexes traités dans ce travail.

Il a aussi été observé que certains électrolytes (PO_4^{3-} par exemple) influencent notablement le spectre de dichroïsme circulaire en imposant une structure plus rigide ou différente aux complexes [25], [26], [27] et [28]. Dans notre cas, la variation de la concentration en NaCl (de 0 à 3 M) n'influence pas le spectre CD. Il n'est donc pas nécessaire d'éliminer ce sel des solutions à étudier.

1° Effet vicinal d'un carbone chiral

Ce cas est rencontré pour le ligand principal et le ligand secondaire. Un carbone asymétrique peut transmettre son influence au métal même lorsqu'il se trouve sur un ligand unidenté (cas d'un acide aminé lié par son groupement carboxylate). Dans ce cas, $\Delta\epsilon_{\text{max}}$ est très faible (ordre de grandeur environ 0,05). Lorsque cet acide aminé forme un cycle de chélation, l'influence du carbone asymétrique peut être transmise au métal par l'amine et par le carboxylate. Il semble que la transmission de cet effet soit plus importante par le groupement carboxylate.

L'influence de l'acide aminé sur le pouvoir rotatoire augmente de façon sensible lorsqu'il est doublement coordonné.

Afin d'illustrer ces quelques remarques, la figure 6.4 représente le spectre de l'effet vicinal de la R-valine (voir détails chapitre 7).

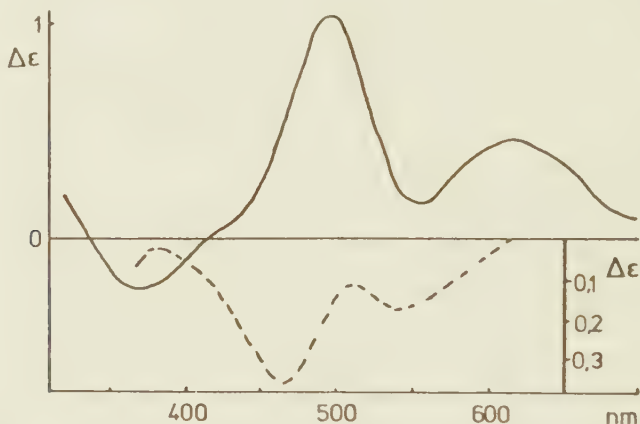


Fig. 6.4 : Effet vicinal de la R-valine (—)
Effet vicinal de la S-valine (---) [29]

Sur la même figure, l'effet vicinal de la S-valine, (identique au spectre CD du complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{S-VAL})]^{2+}$ [29], montre des effets Cotton opposés pour la première bande d'absorption. Les rapports d'intensités des $\Delta\epsilon_{\text{max}}$ entre ces deux spectres sont du même ordre de grandeur que les rapports d'intensité des coefficients d'extinction.

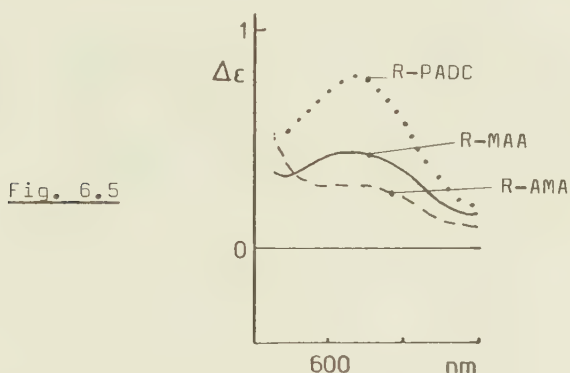
Mentionnons aussi un travail de MARTIN & COLL. [30] qui observent, pour des polypeptides coordonnés à du nickel II, la relation suivante entre les spectres CD :

$$\begin{aligned} & \text{CD}(\text{GLY-GLY-ALA}) \\ & + \text{CD}(\text{GLY-ALA-GLY}) \\ & + \text{CD}(\text{ALA-GLY-GLY}) \\ & \hline & = \text{CD}(\text{ALA-ALA-ALA}) \end{aligned}$$

Ces auteurs mettent ainsi en évidence l'additivité des effets vicinaux pour un ligand contenant plusieurs centres asymétriques.

2° Effet vicinal dû à un atome coordinateur

Un cas fréquemment rencontré est celui d'un azote secondaire ou tertiaire. L'effet vicinal de cet atome croît en fonction de l'importance de ces substituants (augmentation de la rigidité du système). L'augmentation du pouvoir rotatoire d'un tel centre asymétrique se concrétise par un effet Cotton positif plus important à 620 nm. Ce fait est illustré par les trois ligands principaux R-AMA, R-MAA et R-PADC à la figure 6.5.



3° Effet conformationnel

Il est difficile d'attribuer cet effet à un cycle à cinq membres lorsque ce dernier contient un centre asymétrique. Le pouvoir rotatoire transmis au métal par ce centre est plus important. Lorsque ce cycle de chélation ne contient pas d'atome chiral, la différence d'asymétrie entre les deux structures conformationnelles est assez faible et l'interconversion devient possible. Cet effet peut difficilement être évalué pour nos complexes. S'il existe, il sera englobé dans la contribution du carbone asymétrique.

4° Effet configurationnel

La configuration de nos complexes ne peut être attribuée selon les règles d'hélicité couramment utilisées. Il est

donc difficile de parler d'effet configurationnel dans ce cas. Pour une chiralité définie du ligand principal, nous avons vu qu'une seule configuration était possible (fig. 2.6a). Il est clair que son effet configurationnel ne doit pas être nul, mais il sera compris dans l'effet vicinal total. De plus, en changeant théoriquement la configuration du ligand principal (2.6a $\rightarrow$ 2.6b), la configuration absolue de l'atome d'azote s'inverse, modifiant ainsi son effet vicinal. On voit donc dans ce cas précis que les effets ne sont pas indépendants.

Dans un premier temps, seuls deux effets seront retenus pour un isomère géométrique donné de notre série de complexes mixtes. Il s'agit de l'effet vicinal total du ligand principal (un carbone et un azote chiraux) et de l'effet vicinal du ligand secondaire (un carbone asymétrique).

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons répertorié les différentes contributions additives aboutissant au pouvoir rotatoire d'un complexe mixte.

Dans plusieurs cas, ces effets ne peuvent être clairement délimités, il importe par conséquent d'être très prudent dans les applications qu'on en fait et surtout dans les conclusions qu'on en tire.

Le nombre important et les similitudes apparentes des spectres CD qui sont illustrés aux figures 6.7 à 6.33 nous incitent à chercher une corrélation entre ces différents systèmes. C'est l'objet d'étude du chapitre suivant.

8.5 Spectres CD

Sur chaque spectre CD, les longueurs d'onde des deux maxima d'absorption sont représentés par un trait vertical. Les valeurs des $\Delta\epsilon$ tous les dix nanomètres sont données au chapitre 8.5.3 pour chaque spectre.

Nom	Spectre n°	Figure
T(R-MAA)(OH) ₂	(1)	6.7
T(R-MAA)(GLY)	(2)	6.8
C(R-MAA)(GLY)	(3)	6.9
T(RS-MAA)(S-VAL)	(4)	6.10
C(RS-MAA)(S-VAL)	(5)	6.11
T(RS-MAA)(R-VAL)	(6)	6.12
C(RS-MAA)(R-VAL)	(7)	6.13
T(R-MAA)(S-VAL)	(8)	6.14
C(R-MAA)(S-VAL)	(9)	6.15
T(R-MAA)(R-VAL)	(10)	6.16
C(R-MAA)(R-VAL)	(11)	6.17
T(S-MAA)(S-VAL)	(12)	6.18
C(S-MAA)(S-VAL)	(13)	6.19
T(S-MAA)(R-VAL)	(14)	6.20
C(S-MAA)(R-VAL)	(15)	6.21
T(RS-MAA)(S-ALA)	(16)	6.22
C(RS-MAA)(S-ALA)	(17)	6.22
T(R-MAA)(S-ALA)	(18)	6.23
C(R-MAA)(S-ALA)	(19)	6.23
T(RS-MAA)(R-ALA)	(20)	6.24
C(RS-MAA)(R-ALA)	(21)	6.24
T(R-MAA)(R-ALA)	(22)	6.25
C(R-MAA)(R-ALA)	(23)	6.25

Nom	Spectre n_D^0	Figure
T(RS-MAA)(S-LEU)	(24)	6.26
C(RS-MAA)(S-LEU)	(25)	6.26
T(R-MAA)(S-LEU)	(26)	6.27
C(R-MAA)(S-LEU)	(27)	6.27
T(RS-MAA)(R-LEU)	(28)	6.28
C(RS-MAA)(R-LEU)	(29)	6.28
T(R-MAA)(R-LEU)	(30)	6.29
C(R-MAA)(R-LEU)	(31)	6.29
T(RS-MAA)(S-SER)	(32)	6.30
C(RS-MAA)(S-SER)	(33)	6.30
T(R-MAA)(S-SER)	(34)	6.31
C(R-MAA)(S-SER)	(35)	6.31
T(RS-MAA)(R-SER)	(36)	6.32
C(RS-MAA)(R-SER)	(37)	6.32
T(R-MAA)(R-SER)	(38)	6.33
C(R-MAA)(R-SER)	(39)	6.33

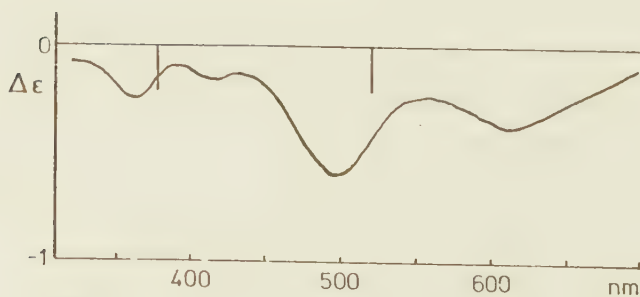


Fig. 6.7 : T(R-MAA)(OH)₂ (1)

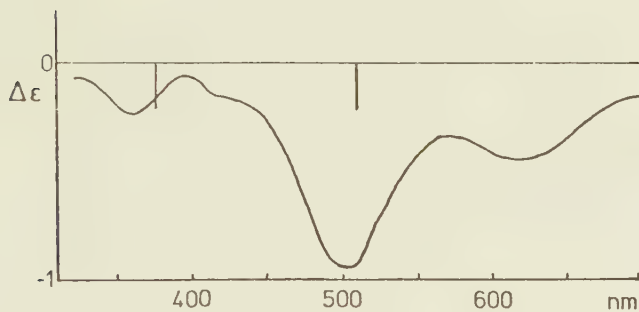


Fig. 6.8 : T(R-MAA)(GLY) (2)

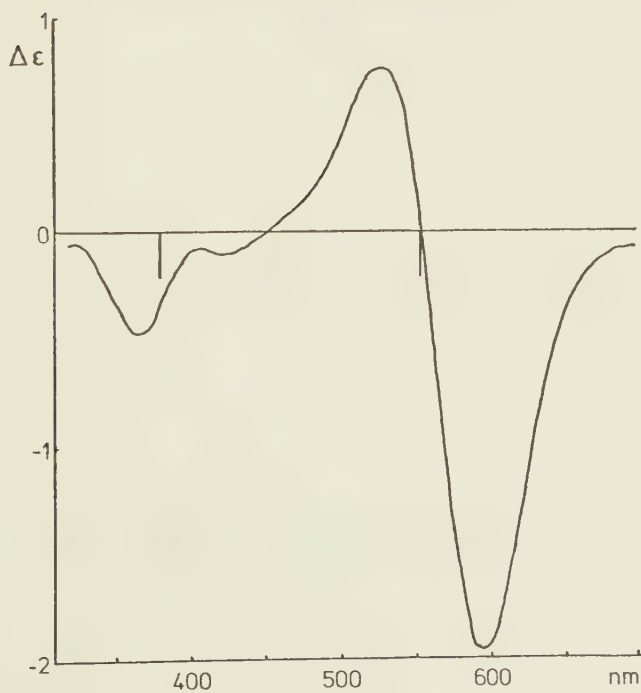


Fig. 6.9 : C(R-MAA)(GLY) (3)

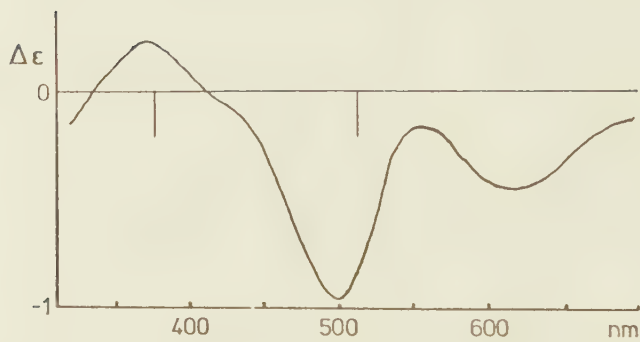


Fig. 6.10 : T(RS-MAA)(S-VAL) (4)

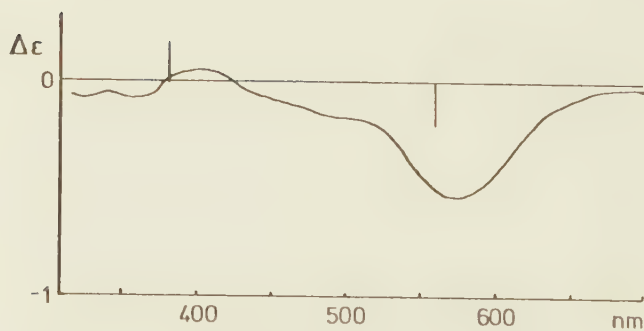


Fig. 6.11 : C(RS-MAA)(S-VAL) (5)

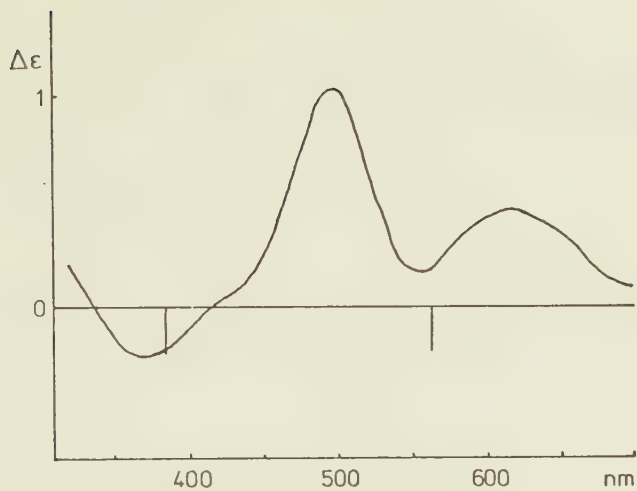


Fig. 6.12 : T(RS-MAA)(R-VAL) (6)

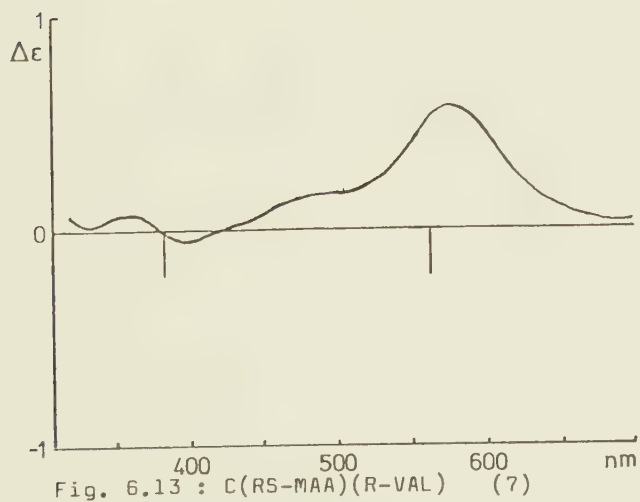


Fig. 6.13 : C(RS-MAA)(R-VAL) (7)

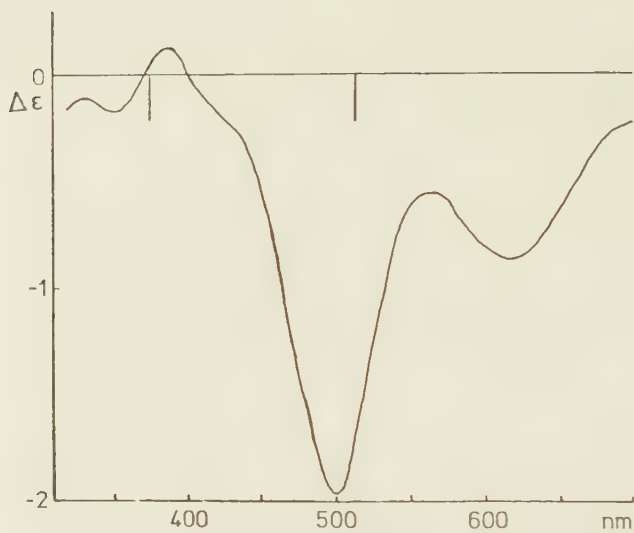


Fig. 6.14 : T(R-MAA)(S-VAL) (8)



Fig. 6.15 : C(R-MAA)(S-VAL) (9)

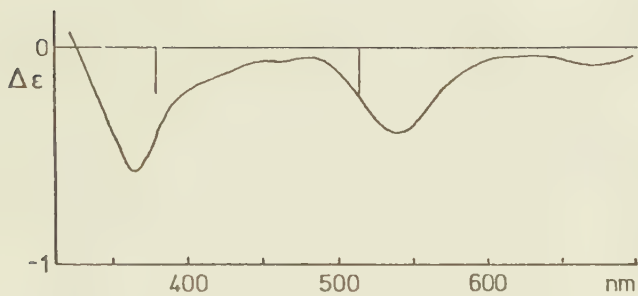


Fig. 6.16 : T(R-MAA)(R-VAL) (10)

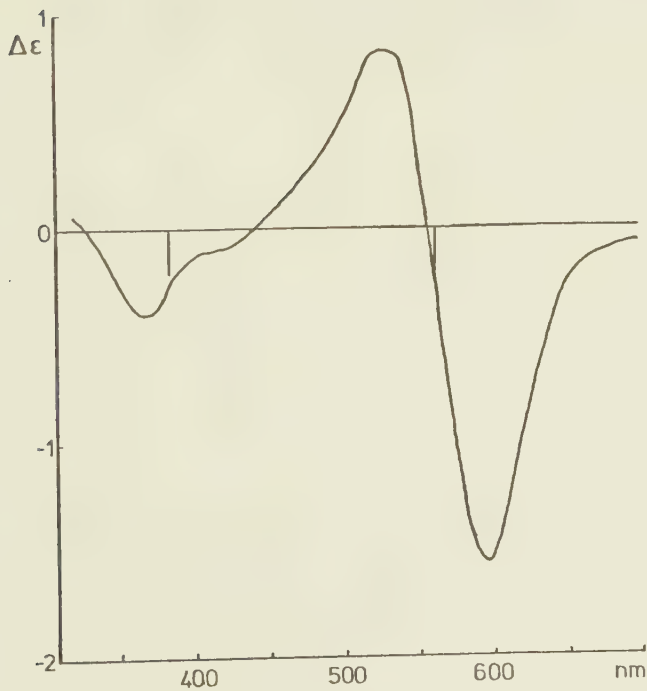


Fig. 6.17 : C(R-MAA)(R-VAL) (11)

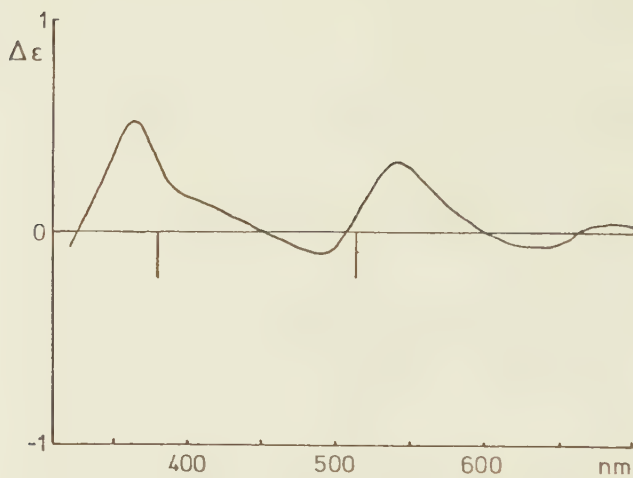


Fig. 6.18 : T(S-MAA)(S-VAL) (12)

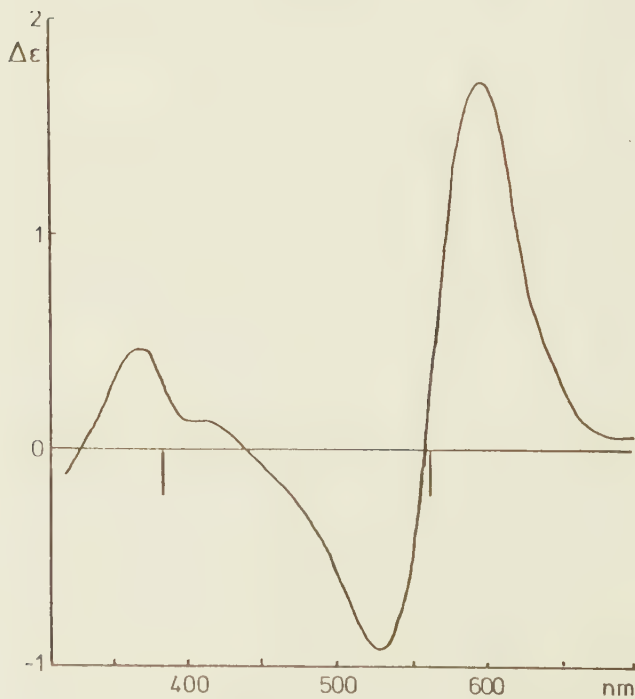


Fig. 6.19 : C(S-MAA)(S-VAL) (13)

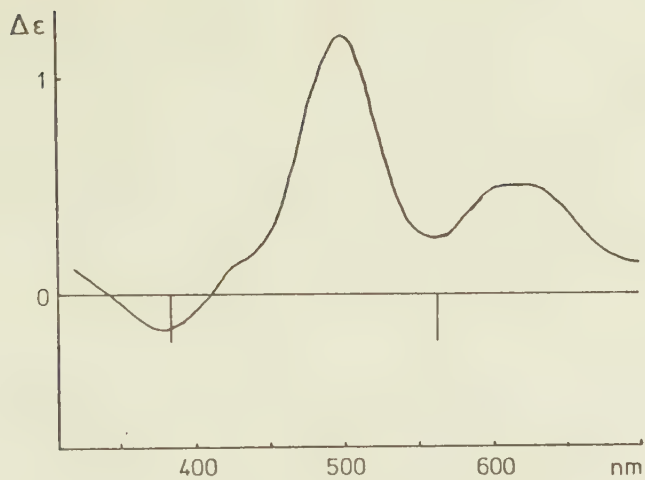


Fig. 6.20 : T(S-MAA)(R-VAL) (14)

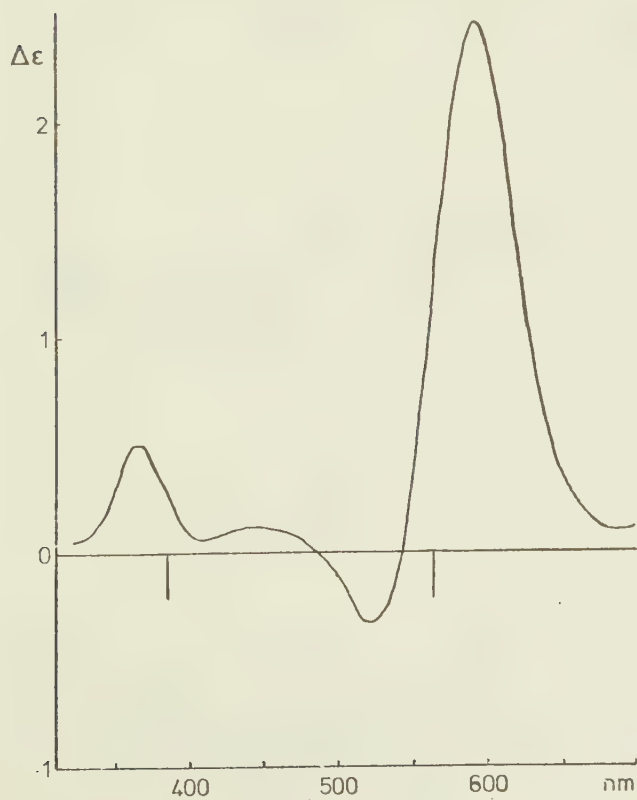


Fig. 6.21 : C(S-MAA)(R-VAL) (15)

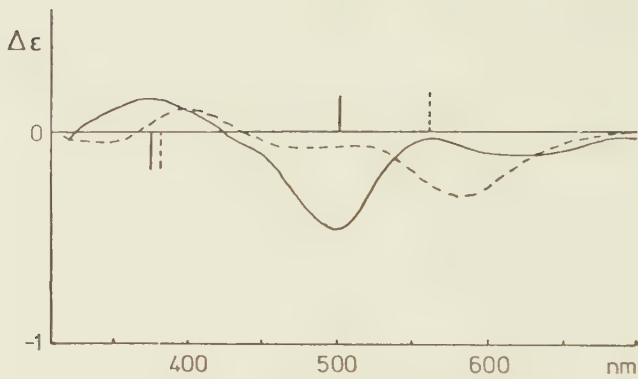


Fig. 6.22 : T(RS-MAA)(S-ALA) (16) (—)
C(RS-MAA)(S-ALA) (17) (---)

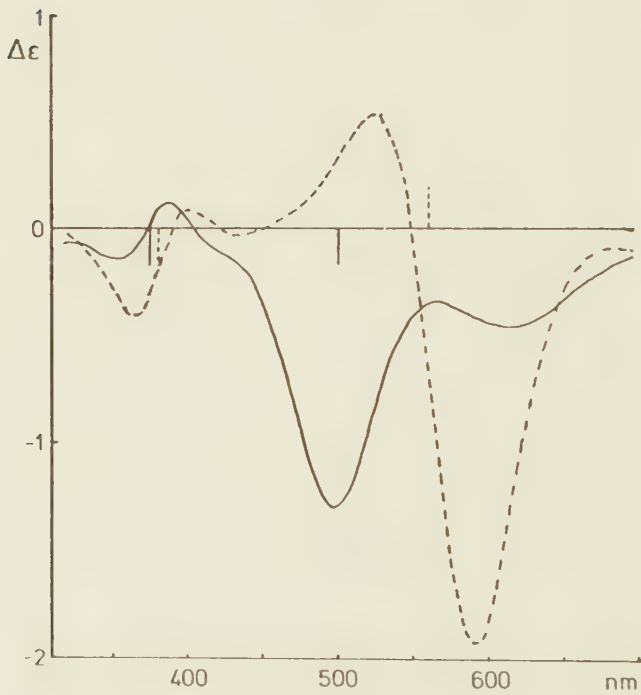


Fig. 6.23 : T(R-MAA)(S-ALA) (18) (—)
C(R-MAA)(S-ALA) (19) (---)

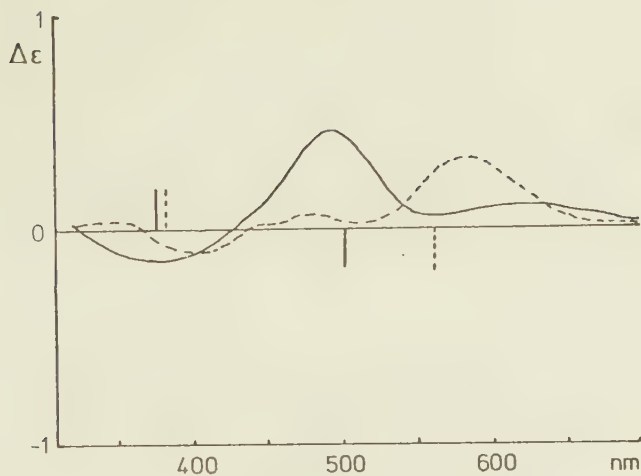


Fig. 6.24 : T(RS-MAA)(R-ALA) (20) (—)
C(RS-MAA)(R-ALA) (21) (---)

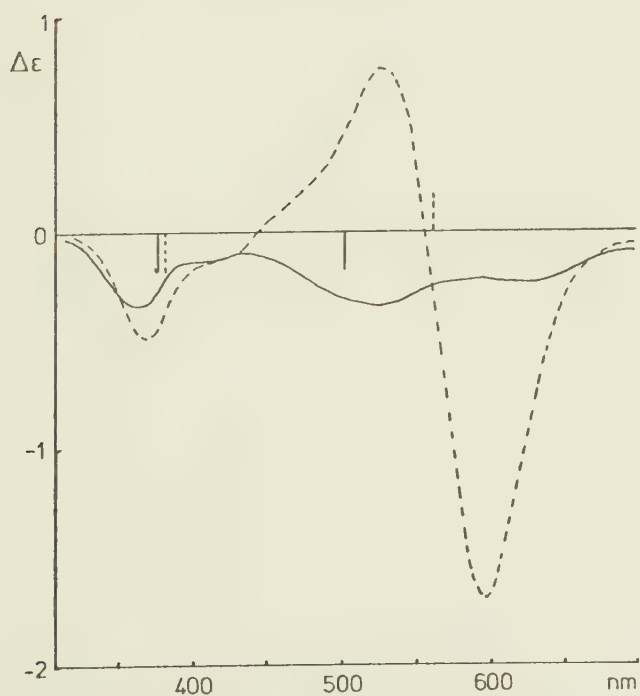


Fig. 6.25 : T(R-MAA)(R-ALA) (22) (—)
C(R-MAA)(R-ALA) (23) (---)

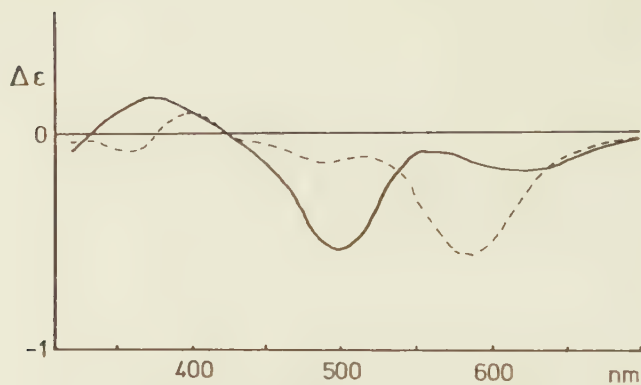


Fig. 6.26 : T(RS-MAA)(S-LEU) (24) (—)
C(RS-MAA)(S-LEU) (25) (---)

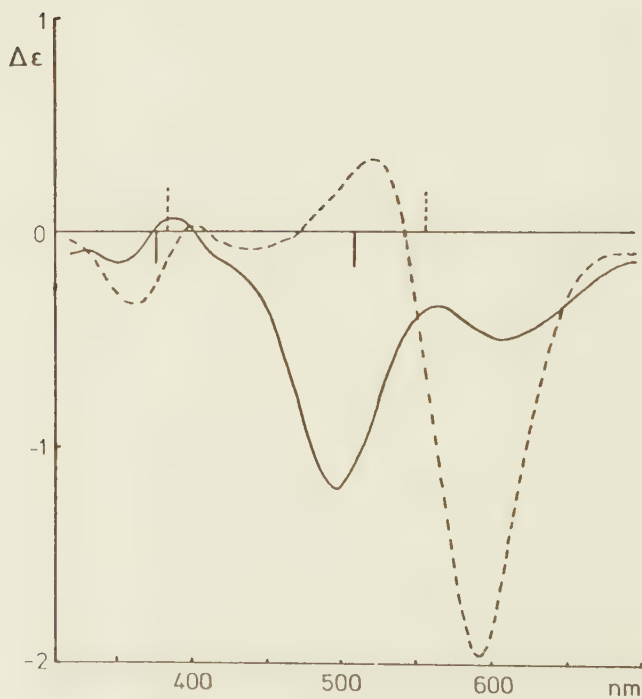


Fig. 6.27 : T(R-MAA)(S-LEU) (26) (—)
C(R-MAA)(S-LEU) (27) (---)

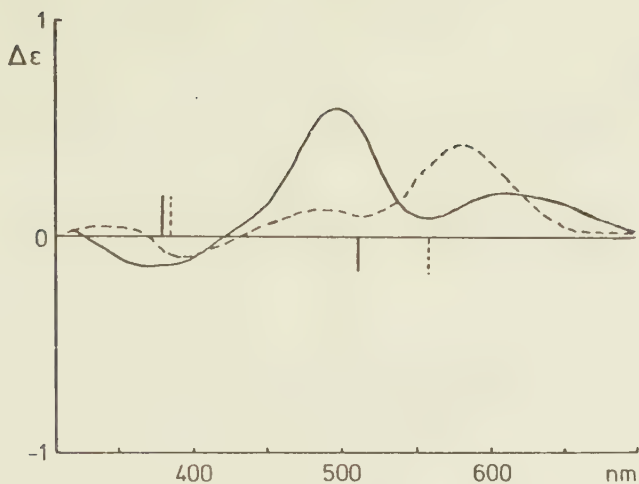


Fig. 6.28 T(RS-MAA)(R-LEU) (28) (—)
C(RS-MAA)(R-LEU) (29) (---)

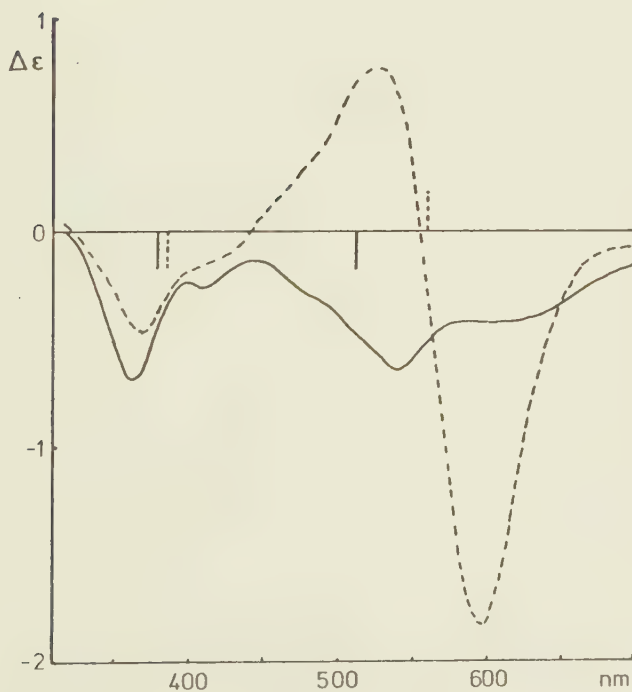


Fig. 6.29 T(R-MAA)(R-LEU) (30) (—)
C(R-MAA)(R-LEU) (31) (---)

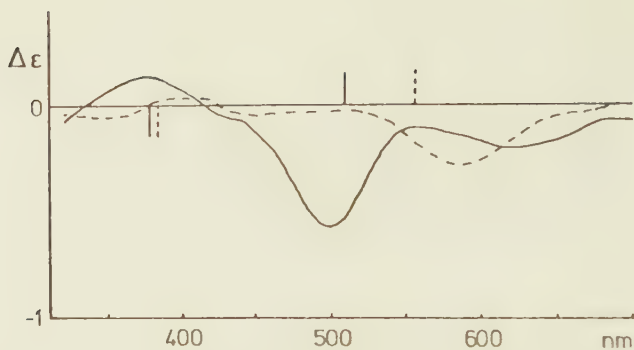


Fig. 6.30 T(RS-MAA)(S-SER) (32) (—)
C(RS-MAA)(S-SER) (33) (---)

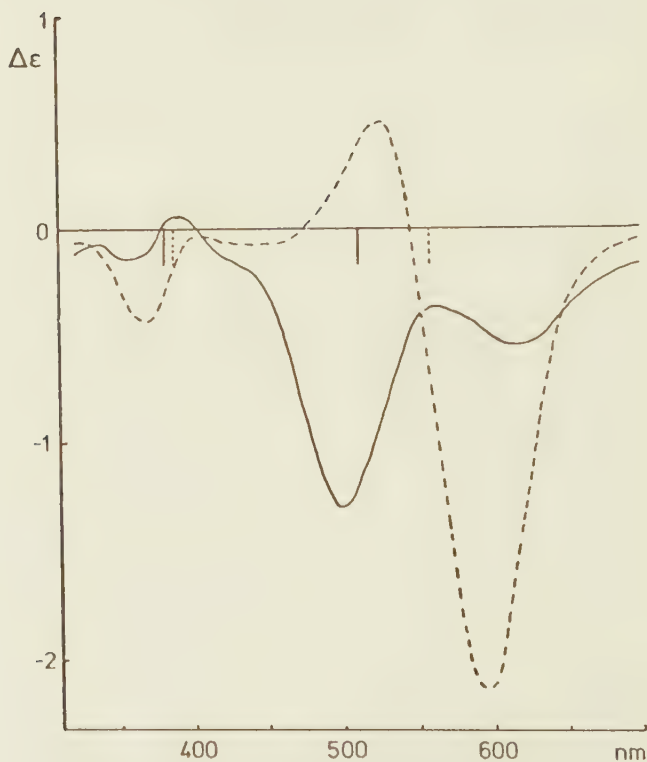


Fig. 6.31 T(R-MAA)(S-SER) (34) (—)
C(R-MAA)(S-SER) (35) (---)

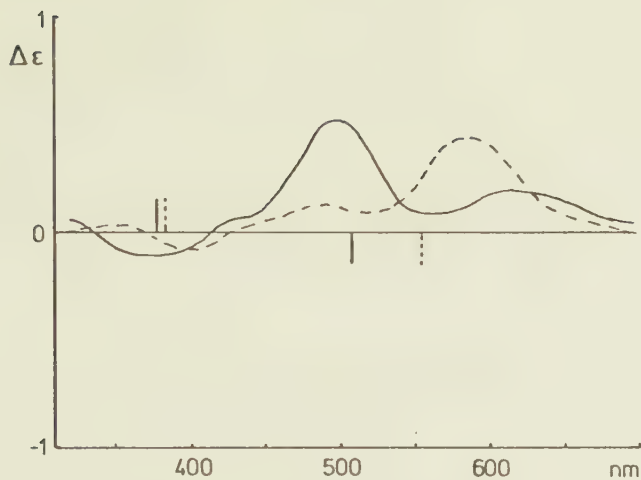


Fig. 6.32 $T(RS-MAA)(R-SER)$ (36) (—)
 $C(RS-MAA)(R-SER)$ (37) (---)

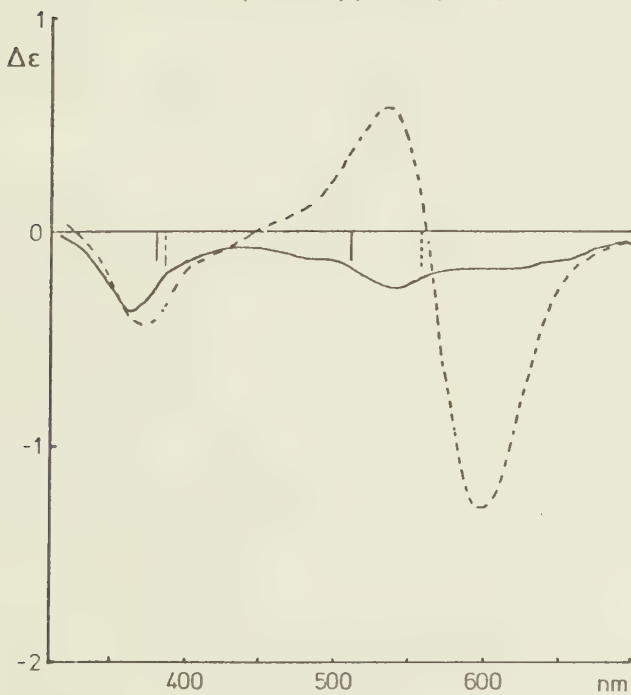


Fig. 6.33 $T(R-MAA)(R-SER)$ (38) (—)
 $C(R-MAA)(R-SER)$ (39) (---)

7 Etude empirique des effets CD additifs

=====

7.1 Introduction

Nous avons vu au chapitre précédent qu'un spectre de dichroïsme circulaire peut être décomposé en plusieurs effets dus essentiellement à la présence de ligands chiraux et/ou à la formation de différents isomères configurationnels voire conformationnels.

SHIMURA met en évidence l'effet vicinal pour $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{S-LEU})]^{2+}$ et DOUGLAS & COLL. montrent que les effets vicinal et configurationnel sont additifs pour des complexes du type $[\text{Co}(\text{en})_2\text{AA}]^{2+}$ [31] & [32].

Dans notre cas, seuls les effets vicinaux sont pris en considération. Ils peuvent être calculés en posant des équations du type :

$$\Delta\epsilon(\text{RR}) + \Delta\epsilon(\text{SS}) = 0$$

$$\underbrace{\Delta\epsilon((\text{RS})\text{R})}_{\text{effet vicinal de R I}} + \underbrace{\Delta\epsilon(\text{R}(\text{RS}))}_{\text{effet vicinal de R II}} = \Delta\epsilon(\text{RR})$$

effet vicinal de R II

où (RR) représente un complexe mixte contenant deux ligands optiquement actifs R I et R II.

7.2 Exemples d'additivité classique

Les spectres CD des complexes mixtes formés avec les ligands principaux AMA, MAA ou PADC et la valine obéissent à ces règles d'additivité.

Pour les complexes trans, comparons par exemple le spectre du T(R-MAA)(S-VAL) avec celui calculé à partir des deux effets vicinaux des ligands :

$$\underbrace{\text{TRS}_{\text{calc.}}}_{\text{fig. 7.1}} = \underbrace{\text{TRGLY}}_{\text{fig. 7.2a}} + \underbrace{\text{T(RS)S}}_{\text{fig. 7.2b}}$$

où le complexe formé avec GLY est identique à celui formé avec RS-valine

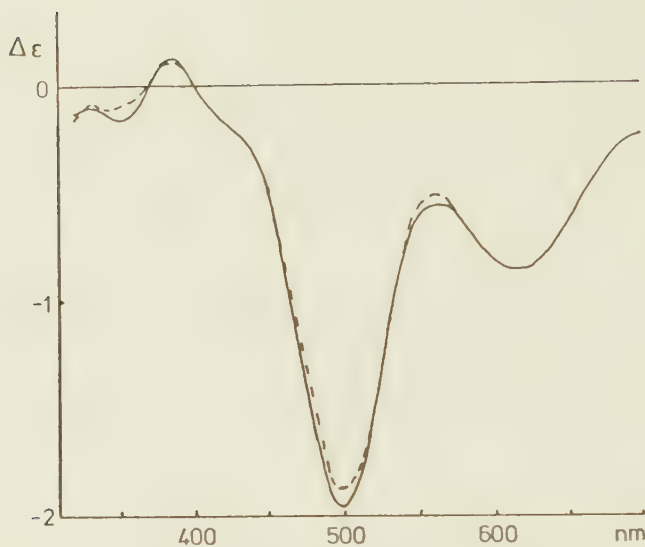


Fig. 7.1 : Spectres CD TR_S_{réel} (—) et TR_S_{calc.} (---)

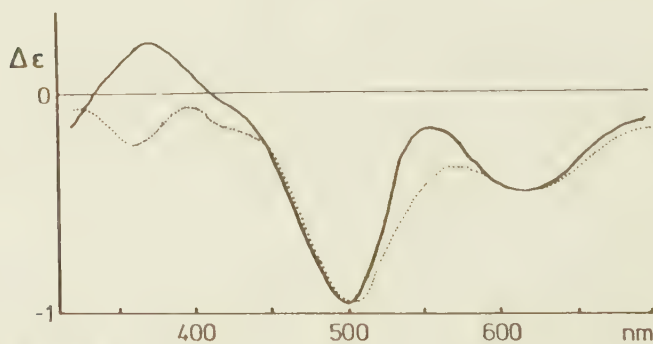


Fig. 7.2a&b : Spectres CD TRGLY (.....) et T(RS)S (—)

Pour les complexes cis, nous comparons le spectre du complexe C(R-MAA)(R-VAL) avec le spectre du CRR calculé à partir des effets vicinaux des ligands :

$$\underbrace{\text{CRR}_{\text{calc.}}}_{\text{fig. 7.3}} = \underbrace{\text{CRGLY}}_{\text{fig. 7.4a}} + \underbrace{\text{C(RS)-R}}_{\text{fig. 7.4b}}$$

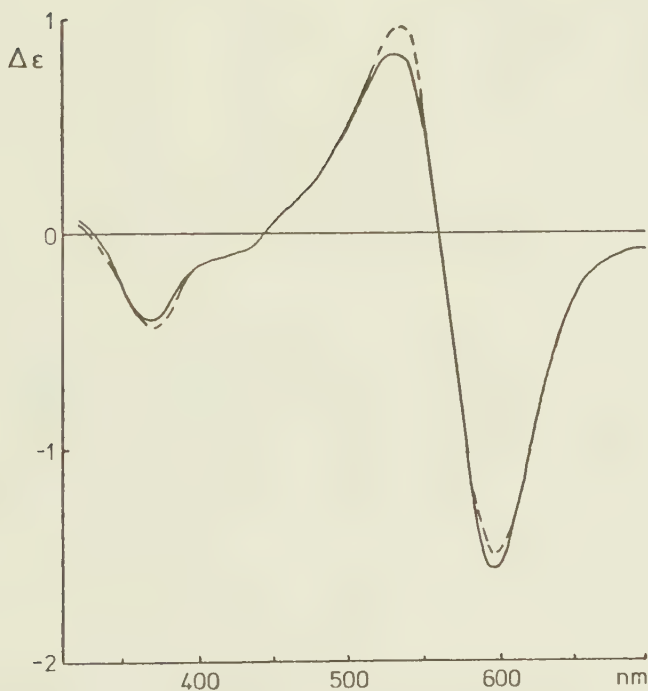


Fig. 7.3 : Spectres CD CRR_{réel} (—) et CRR_{calc.} (---)

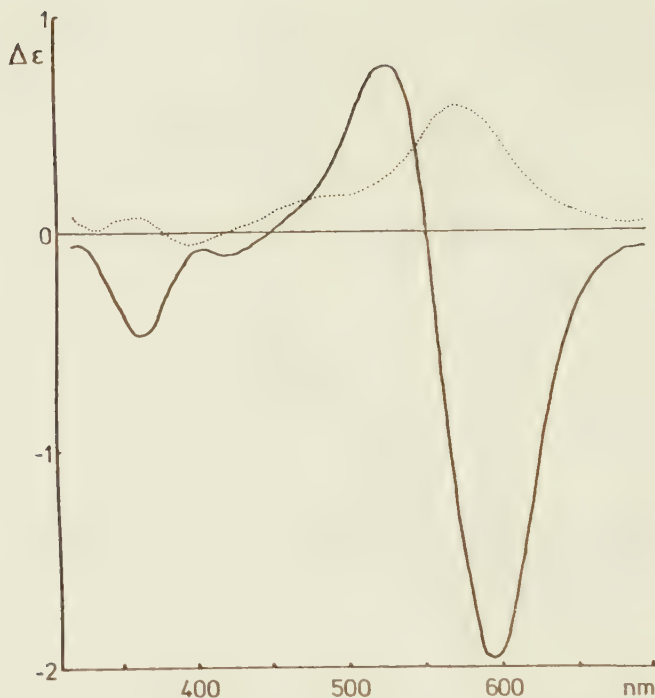


Fig. 7.4a&b : Spectres CD CRGLY (—) et C(RS)R (.....)

Par ces deux exemples on remarque que les règles d'additivité des effets vicinaux donnent de bons résultats pour ce type de complexes mixtes.

En travaillant avec ces règles d'additivité, une question se pose immédiatement :

Pour un système donné, quel est le nombre d'effets additifs indépendants qui le caractérise entièrement ?

Il est très important de connaître toutes les composantes du spectre d'un complexe afin de tenter une détermination de configuration absolue par exemple.

On peut supposer qu'une telle analyse rendrait, entre autres, de grands services pour l'étude des mélanges de

complexes labiles.

Une étude empirique plus approfondie du problème a été entreprise avec les complexes mixtes formés du ligand principal MAA et du ligand secondaire valine, dans le but de répondre à la question posée plus haut.

Cette analyse empirique porte théoriquement sur l'ensemble du système suivant :

TRR	TSS	CRR	CSS
TRS	TSR	CRS	CSR
T(RS)R	T(RS)S	C(RS)R	C(RS)S
TR(RS)	TS(RS)	CR(RS)	CS(RS)
TRGLY	TSGLY	CRGLY	CSGLY

7.3 Etude d'un modèle additif cis-trans

Nous avons vu que, séparément, chaque groupe d'isomères géométriques (cis ou trans) peut être réduit à deux effets vicinaux.

A notre connaissance, aucune étude visant à passer du CD d'un complexe cis-N à celui d'un complexe trans-N n'a été effectuée. Notre point de départ va consister à chercher un ou plusieurs effets (que nous appellerons effets géométriques cis et trans) en plus des effets vicinaux dus aux ligands, afin de passer du spectre d'un isomère géométrique à l'autre.

Dans un premier temps, les effets suivants sont retenus :

- effet vicinal du ligand principal MAA
 - > R ou S suivant la configuration
- effet vicinal du ligand secondaire VAL
 - > r ou s suivant la configuration
- effet géométrique trans-N
 - > T
- effet géométrique cis-N
 - > C

Après plusieurs essais infructueux, l'effet géométrique trans (T) est supprimé sur la base des similitudes entre les spectres CD T(R-MAA)GLY et (R-MAA)(OH)₂ (fig. 7.5).

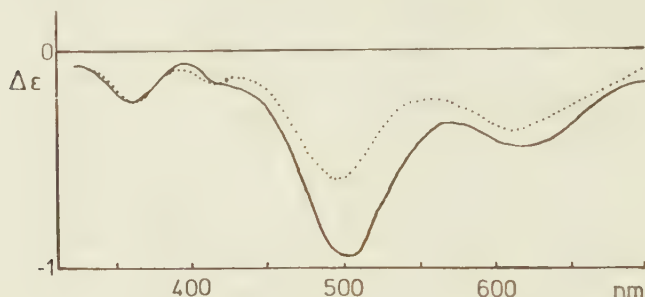


Fig. 7.5 : Spectres CD TRGLY (—) et R(OH)₂ (.....)

La différence d'intensité n'est pas explicable mais au vu des effets Cotton similaires, il semble que deux azotes en position trans n'influencent pas notablement le spectre de dichroïsme circulaire.

De plus, l'effet géométrique cis (C) est différent suivant la chiralité des deux centres asymétriques des ligands. Ainsi, il y a un effet géométrique C1 lorsque les deux ligands sont de même chiralité (+C1 pour Rr et -C1 pour Ss), et un effet C2 pour des ligands de chiralité opposée (+C2 pour Rs et -C2 pour Sr).

Finalement, les quatre effets additifs suivants devraient définir entièrement un spectre de cette série :



Ainsi par exemple, les complexes mixtes suivants donnent en termes d'additivité CD :

T(R-MAA)(S-VAL)	----	R + s (= R - r)
C(R-MAA)(R-VAL)	----	C1 + R + r
C(R-MAA)(S-VAL)	----	C2 + R + s
		(= C2 + R - r)
C(S-MAA)(R-VAL)	----	-C2 + S + r
		(= -C2 - R + r)

$$\begin{aligned}
 C(R\text{-MAA})(\text{GLY}) & \quad \text{----} \quad \frac{1}{2}[C_1 + R + r \\
 & \quad \quad \quad + C_2 + R + s] \\
 & \quad \quad \quad = \frac{1}{2}[C_1 + C_2] + R \\
 C(RS\text{-MAA})(R\text{-VAL}) & \quad \text{----} \quad \frac{1}{2}[C_1 - C_2] + r
 \end{aligned}$$

Cette additivité est tout d'abord vérifiée par un exemple. Ensuite, les spectres de ces quatre effets sont calculés. La figure 7.6 illustre le spectre $\frac{1}{2}(C_1 + C_2)$ calculé en faisant appel à deux groupes de spectres indépendants.

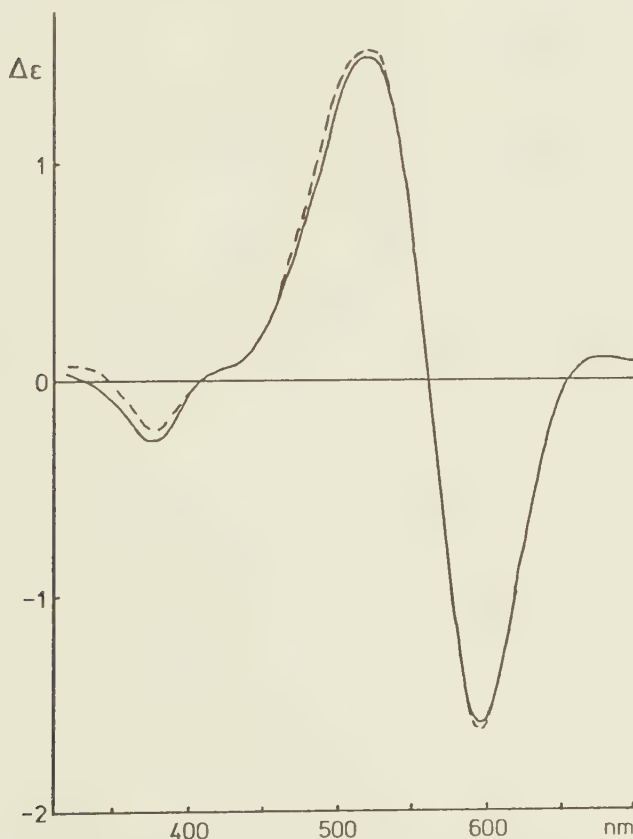


Fig. 7.6 : Spectres $CD_{calc.}$ $\frac{1}{2}(C_1 + C_2)$ [A] (—) et [B] (---)

[A] et [B] représentent respectivement :

$$\begin{aligned} [A] &= \text{CRGLY} - \text{TRGLY} \\ &= 1/2(C1 + C2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [B] &= 1/2[\text{CRS} - \text{TRS} + \text{CRR} - \text{TRR}] \\ &= 1/2(C1 + C2) \end{aligned}$$

Les effets R, r, C1 et C2 sont définis graphiquement pour MAA et VAL à partir des spectres CD suivants :

Spectre n°	Nom	Effets
(2)	TRGLY	R
(4)	T(RS)S	s
(8)	TRS	R + s
(9)	CRS	C2 + R + s
(10)	TRR	R + r
(11)	CRR	C1 + R + r
(12)	TSS	S + s
(13)	CSS	-C1 + S + s
(15)	CSR	-C2 + S + r

Les spectres des effets moyens correspondent à la moyenne arithmétique des $\Delta\epsilon$ tous les 10 nm.

Calcul de $\bar{R}$ (R moyen) (fig. 7.7)

$$\begin{aligned} \text{TSS} - \text{T(RS)S} &= S \\ \text{TRS} - \text{T(RS)S} &= R \\ \text{TRGLY} &= R \end{aligned} \quad \begin{aligned} &\searrow \\ &\searrow \\ &\searrow \end{aligned} \quad \begin{aligned} &1/2(R-S) = \bar{R} (= -\bar{S}) \\ &1/2(R+R) = R \end{aligned}$$

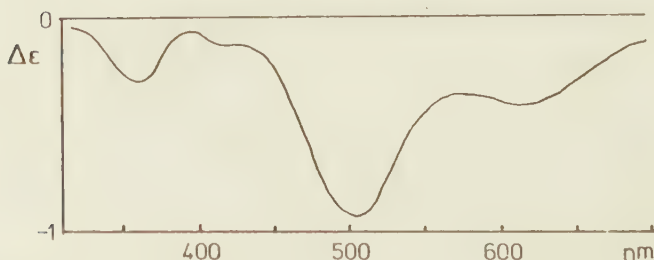


Fig. 7.7 : Spectre CD de $\bar{R}$

Calcul de $\bar{r}$ (r moyen) (fig. 7.8)

$$\begin{array}{lcl} \text{TRR} - \bar{R} = r & & \\ \text{T(RS)}S = s & \searrow & \\ & & 1/2(r-s) = \bar{r} (= -\bar{s}) \end{array}$$

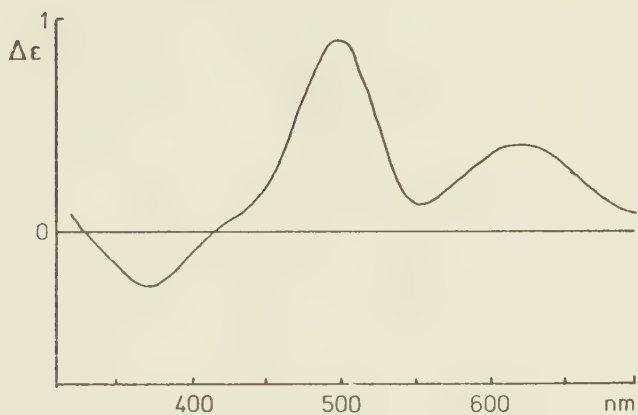


Fig. 7.8 : Spectre CD de $\bar{r}$

Calcul de $\overline{CI}$ (CI moyen) (fig. 7.9)

$$\begin{aligned} CRR - \bar{R} - \bar{r} &= CI \\ \bar{R} + \bar{r} + CSS &= -CI \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \frac{1}{2}(CI - (-CI)) = \overline{CI}$$



Fig. 7.9 : Spectre CD de $\overline{CI}$

Calcul de $\overline{C2}$ ($C2$ moyen) (fig. 7.10)

$$\begin{aligned} CRS - \bar{R} + \bar{r} &= C2 \\ CSR + \bar{R} - \bar{r} &= -C2 \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \frac{1}{2}(C2 - (-C2)) = \overline{C2}$$

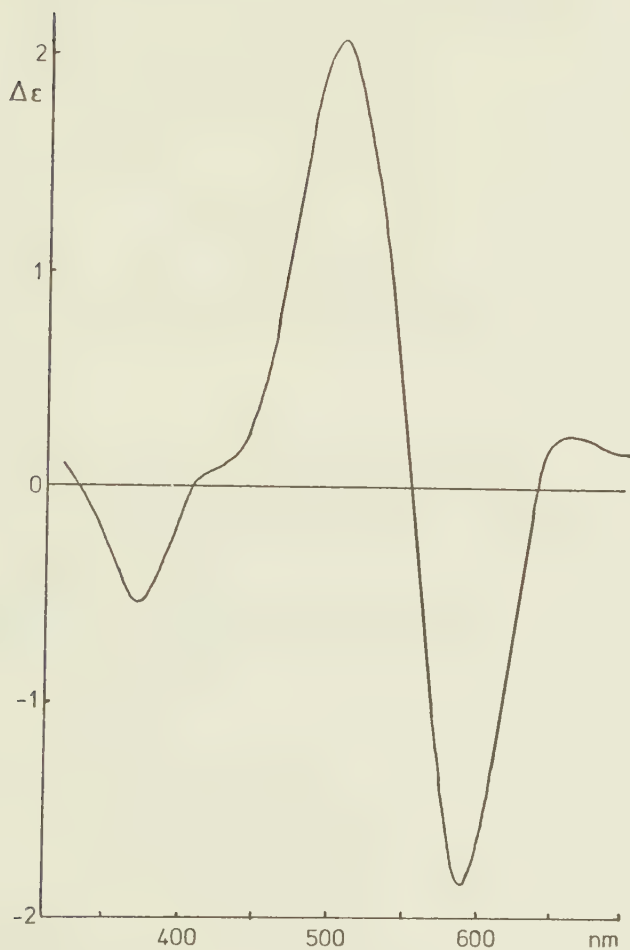


Fig. 7.10 : Spectre CD de $\overline{C2}$

Les spectres CD de C(RS)R et de CRGLY ne sont pas utilisés lors de la détermination des effets moyens C1, C2, R et r. A partir des effets C1, C2 et r le spectre CD de C(RS)R est calculé à la figure 7.11. La similitude avec le spectre réel est excellente.

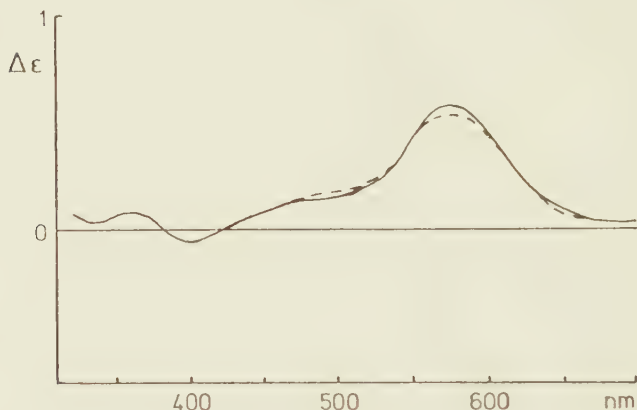


Fig. 7.11 : Spectres CD C(RS)R_{réel} (—) et C(RS)R_{calc.} (---)

A la figure 7.12, la concordance est tout aussi bonne entre CRGLY_{réel} et CRGLY calculé à partir des effets moyens C1, C2 et R.

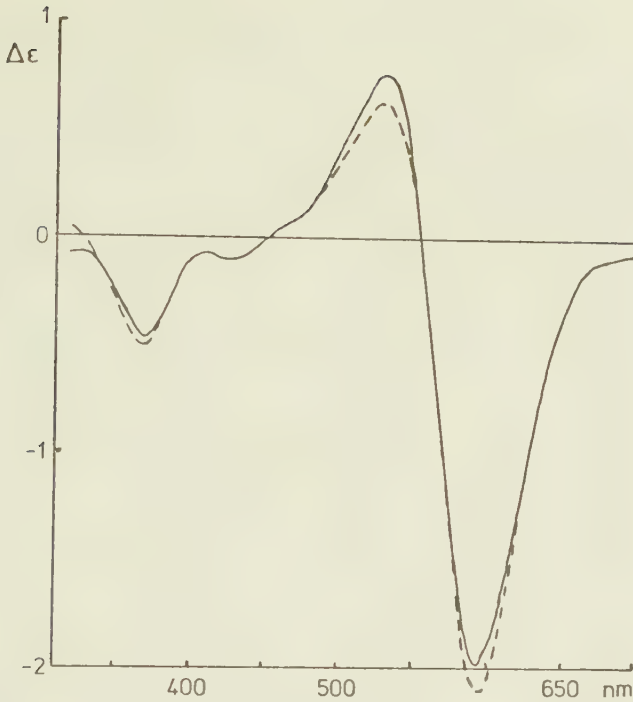


Fig. 7.12 : Spectres CD CRGLY_{réel} (—) et CRGLY_{calc.} (---)

7.4 Test du modèle additif cis-trans par un calcul d'erreur

Le système complet des isomères géométriques cis-trans peut donc être paramétrisé sous forme de quatre effets additifs.

Une question reste cependant sans réponse :

L'effet géométrique trans, éliminé au départ, est-il faible ou simplement inexistant ?

La démarche suivante, proposée par SCHÄFFER [22], permet d'y répondre.

Avec les valeurs $\Delta\epsilon$ prises tous les dix nanomètres (de 320 à 700), nous calculons la droite de régression linéaire entre les spectres CD réels (en abscisse) et les spectres calculés à l'aide des quatre effets additifs moyens (en ordonnée) (fig. 7.13).

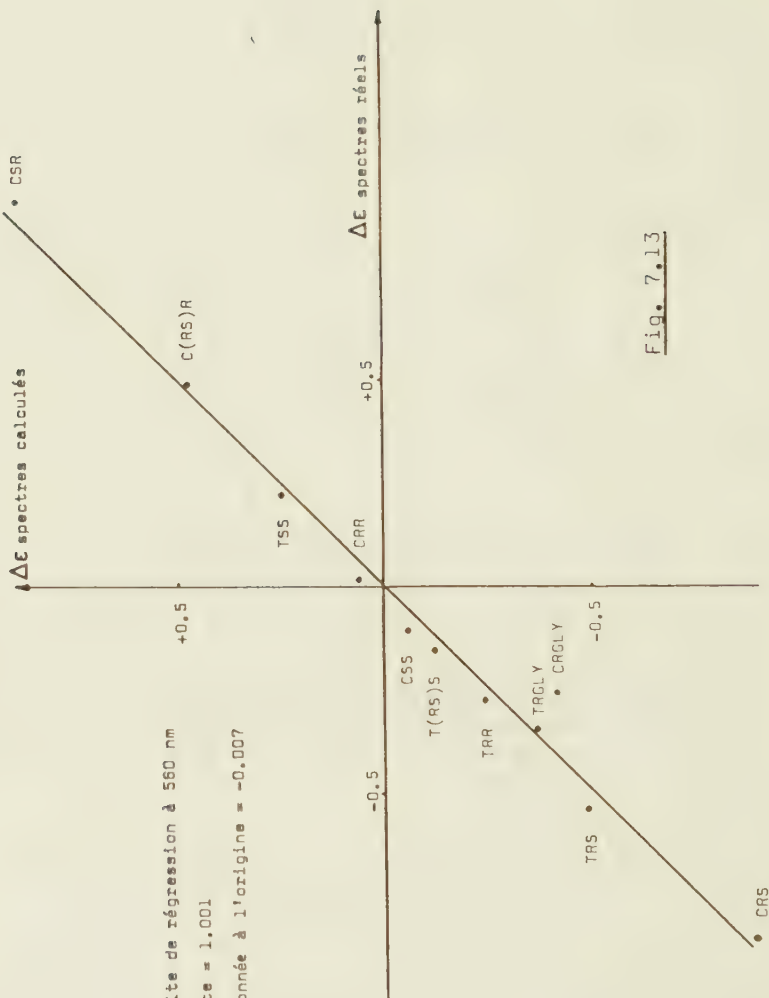


Fig. 7.13

La figure 7.13 représente une des 39 droites de régression ainsi obtenue, les autres valeurs se trouvent dans le tableau 7.1.

λ [nm]	Pente	Ord. à l'origine $\Delta \varepsilon \times 10^3$	Coeff. de corrélation
320	0,992	8,8	0,975
330	0,949	6,4	0,974
340	1,003	5,5	0,991
350	1,007	1,3	0,995
360	1,010	1,9	0,996
370	1,009	3,9	0,997
380	1,006	2,4	0,998
390	1,012	3,7	0,998
400	1,028	2,3	0,997
410	1,016	2,3	0,995
420	0,998	1,9	0,991
430	0,979	3,0	0,997
440	0,961	4,0	0,997
450	0,930	1,1	0,996
460	0,931	-1,6	0,996
470	0,935	-0,4	0,997
480	0,942	-3,0	0,998
490	0,942	-0,3	0,997
500	0,950	-1,1	0,998
510	0,952	-1,0	0,997
520	0,957	-0,7	0,996
530	0,954	-3,3	0,995
540	0,946	-0,9	0,992
550	0,969	6,3	0,992
560	1,001	-7,1	0,992
570	1,011	-10,1	0,998
580	1,010	-11,2	0,999
590	1,006	-10,4	0,999
600	1,004	-0,8	0,999
610	1,002	1,3	0,999
620	1,000	8,6	0,999
630	0,996	8,9	0,998
640	0,990	8,0	0,998
650	0,984	10,3	0,997
660	0,982	8,9	0,998
670	0,997	6,1	0,998
680	0,986	6,8	0,997
690	0,996	6,0	0,999
700	0,986	2,8	0,998

Tableau 7.1

Le graphe de l'ordonnée à l'origine en fonction de la longueur d'onde doit correspondre à l'effet trans (ou à un autre effet que nous aurions négligé)(fig. 7.14).

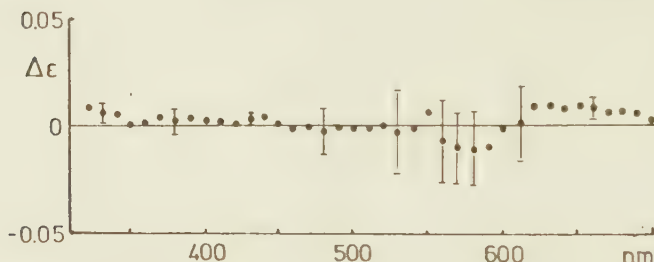


Fig. 7.14 : Ordonnée à l'origine en fonction de la longueur d'onde

L'erreur sur l'ordonnée à l'origine, calculée pour quelques longueurs d'onde est donnée par :

$$\sigma(b) = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \cdot \sqrt{\frac{\sum (ax_i + b - y_i)^2}{N-2}}$$

Au vu de ces résultats, il ressort que si l'effet trans existe, sa contribution au système additif doit être égale ou inférieure à un $\Delta\epsilon$ de 0,02.

Dans ces séries de mesures, il serait donc inférieur à l'erreur affectant l'ordonnée à l'origine des droites de régression.

Deux conclusions pourraient être tirées de ces observations:

- a) l'effet trans n'existe pas
- b) l'effet trans existe, mais il correspond à la somme de deux effets exactement opposés et il est plus petit ou égal à 0,02

Il ne nous est pas possible d'opter pour une de ces conclusions dans l'état actuel de nos travaux, mais il paraît peu probable que deux effets d'une intensité exactement opposée à chaque longueur d'onde existent.

En résumé, la comparaison des CD des complexes mixtes nous a permis de caractériser le système complet à l'aide de quatre effets seulement.

Ces effets sont parfaitement additifs.

Les calculs de ces différentes additions de spectres sont réalisés à l'aide du programme *MONITEUR CD* décrit en appendice.

7.5 Essai sur d'autres systèmes

Ce système empirique devrait permettre de prédire certains spectres. Pour cela, il devra être étendu à d'autres complexes mixtes du type (N2-O4) possédant aussi un acide aminé comme ligand secondaire.

En guise de conclusion à ce chapitre, mentionnons sans commentaire particulier quelques essais effectués dans ce sens.

Essai 1

Calcul du spectre de l'effet C2 pour les complexes mixtes du type $[\text{Co}(\text{S-AMA})(\text{AA})]$ où l'acide aminé AA est respectivement la sérine, l'alanine, la leucine ou la valine (fig. 7.15).

La concordance entre les différentes courbes est très satisfaisante.

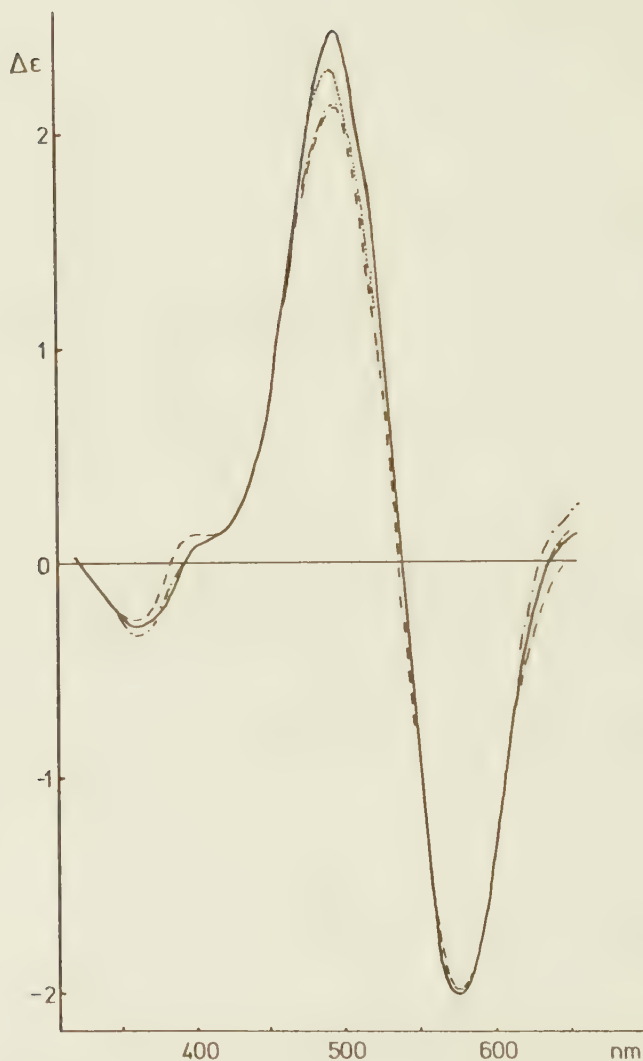


Fig. 7.15 : Spectre CD de l'effet C2 dans [(AMA)(AA)]

SER (—), ALA (---), LEU (.....) et VAL (-.-.)

Essai 2

Calcul du spectre de l'effet s ($=-r$) pour les complexes mixtes du type $[\text{Co}(\text{L})(\text{S-VAL})]^-$ où le ligand principal est respectivement AMA, MAA ou PADC.

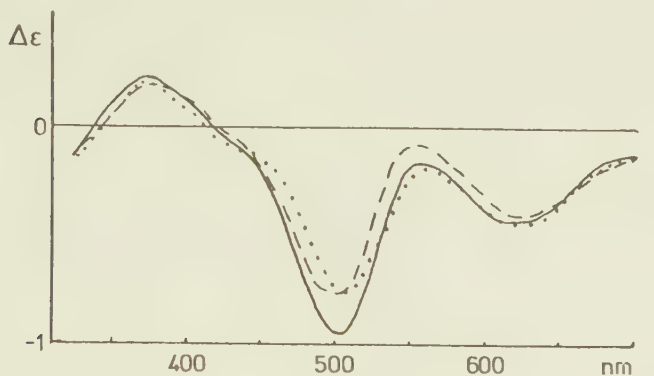


Fig. 7.16 : Spectre CD de l'effet s dans $[(\text{L})(\text{S-VAL})]$
AMA (---), MAA (—) et PADC (.....)

Essai 3

Calcul du spectre de l'effet R ($=-S$) pour les trois ligands principaux. La diminution d'intensité de l'effet Cotton aux environs de 620 nm est discutée au chapitre 6.3.

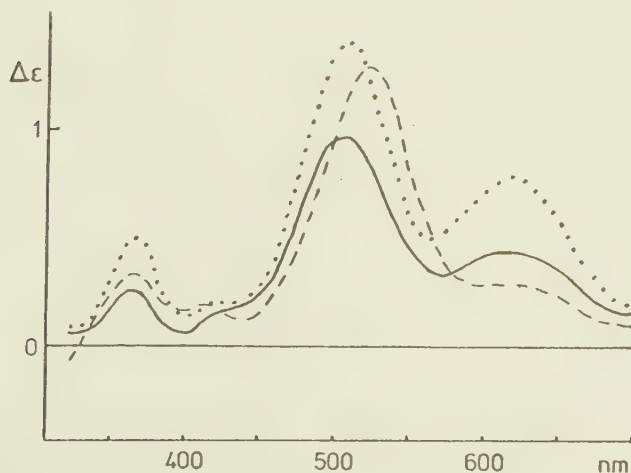


Fig. 7.17 : Spectre CD de l'effet R
MAA (—), AMA (---) et PADC (.....)

Essai 4

Comparaison des effets C2 pour les complexes mixtes formés avec le ligand principal AMA et MAA (ligand secondaire VAL). La forme générale des deux spectres est similaire et il est intéressant de signaler que le décalage d'environ dix nanomètres correspond à celui observé sur les spectres d'absorption de ces complexes.

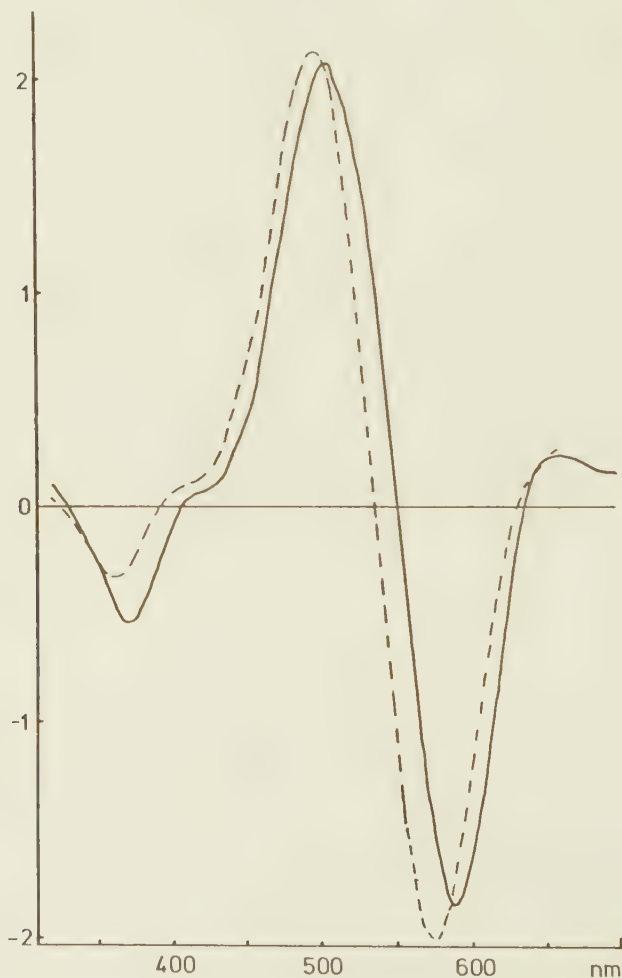


Fig. 7.18 : Spectre CD de l'effet C2; AMA (---), MAA (—)

7.6 Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que pour un système bien défini il est possible de trouver un minimum d'effets additifs le décrivant totalement.

Dans un premier temps, il est relativement aisé de calculer des effets additifs de façon empirique. Mais il est indispensable de les confirmer par un calcul d'erreur dans un second temps.

Nous présentons ensuite quelques investigations liées à d'autres systèmes similaires.

Cette étude devrait permettre par la suite de définir des effets semblables pour des systèmes labiles.

8 Synthèses et analyses

=====

8.1 Synthèse de l'acide S-chlorosuccinique

Ce diacide utilisé pour la synthèse du ligand principal R-MAA est préparé par analogie aux modes opératoires proposés par MCKENZIE & BARROW [33] et par MEEK [34] (fig. 8.1).

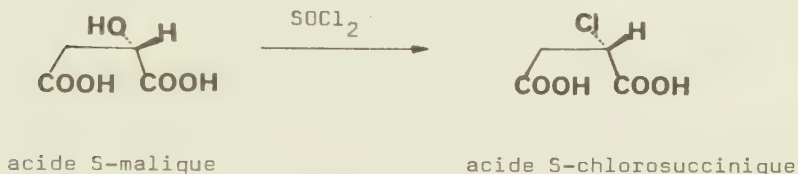


Fig. 8.1

20 ml de chlorure de thionyle, 4 gouttes de DMF et 8 g d'acide S-malique sont mélangés sur un agitateur magnétique jusqu'à dissolution totale de l'acide malique. Cette opération peut durer plus de 24 heures (chauffer éventuellement dans un bain-marie). La dissolution totale de l'acide malique indique la fin de la réaction. Cette solution jaunâtre est hydrolysée avec environ 50 cc de glace pilée (fort dégagement de HCl !!!), puis extraite cinq fois à l'éther. La solution étherée est évaporée à sec. L'acide ainsi obtenu est assez pur pour la suite des opérations. Les auteurs sus-mentionnés chauffent le mélange à reflux durant une heure. Cette méthode est efficace pour la synthèse du racémate, mais dans le cas de l'acide S-chlorosuccinique nos rendements sont inférieurs à ceux de la référence en travaillant de cette manière.

Analyse de l'acide S-chlorosuccinique :

- *titration $PM_{calc.} = 152,45$
 $PM_{trouvé} = 156,80$ (soit une pureté de 96,2 %)
- * $F_{litt.} = 174 - 176^{\circ}C$ $F_{trouvé} = 177 - 180^{\circ}C$
- *rotations $[\alpha]_D^{litt} = 20,1^{\circ}$ (c=2,7: solvant H_2O)
 $[\alpha]_D^{trouvé} = 21,4^{\circ}$ (c=0,2: solvant H_2O)
 $[\alpha]_{365} = 77,3^{\circ}$; $[\alpha]_{436} = 45,4^{\circ}$; $[\alpha]_{546} = 25,9^{\circ}$ et
 $[\alpha]_{578} = 22,5^{\circ}$
- *rendement 5 g, soit 55,1 % du rendement théorique

8.2 Synthèse de l'acide N-méthyl-R-aspartique-N-acétique

Cette seconde étape est effectuée par analogie à la synthèse du ligand principal S-AMA [7] (fig. 8.2).

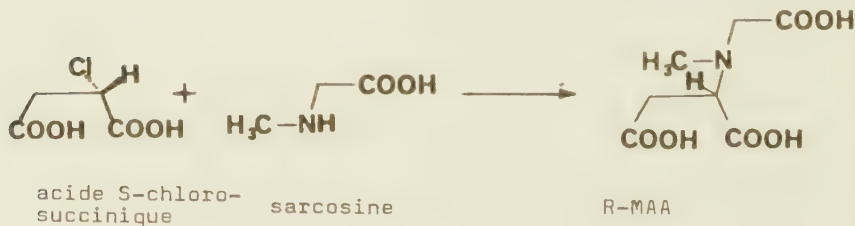


Fig. 8.2

6,08 g (40 mmoles) d'acide S-chlorosuccinique et 5,36 g (60 mmoles) de sarcosine sont mélangés dans 200 ml d'eau à 40 $^{\circ}C$.

Le pH est maintenu entre 7 et 9 par addition de NaOH (ne jamais dépasser 9,5). Cette solution est agitée durant 9 heures.

A la figure suivante, l'inversion de la rotation du mélange réactionnel à 365 nm nous aide à suivre le déroulement de la substitution.

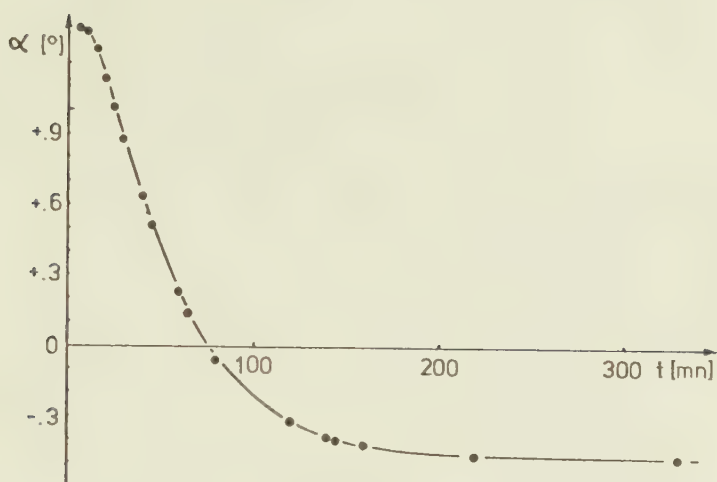


Fig. 8.3

La solution est ensuite évaporée sous vide jusqu'à un volume d'environ 50 ml, puis passée sur une colonne ($l=20$ cm $\phi=1,5$ cm) Dowex 50x8, 200-400 mesh chargée en H^+ . Le mélange est élué à l'eau. Une première bande contient de l'acide chlorosuccinique non réagi (fractions de forte rotation). Elle est directement suivie par le ligand R-MAA (bande très étalée, fractions de faible rotation). La figure suivante illustre un diagramme d'élution typique mesuré à 365 nm.

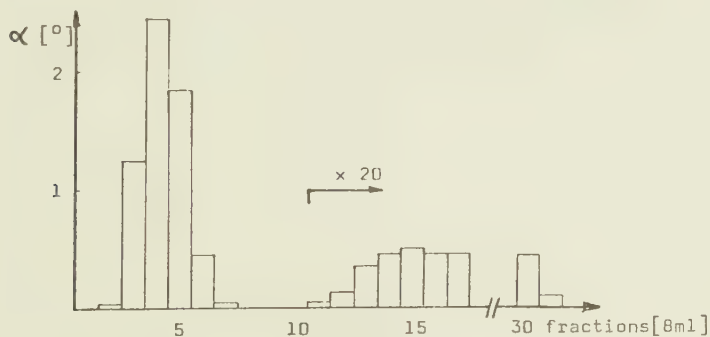


Fig. 8.4

Analyse de l'acide N-méthyl-R-aspartique-N-acétique

*titration $PM_{calc.} = 205,07$

$PM_{trouvé} = 206,22$ (soit une pureté de 99,4 %)

$pK_1 = 2,7$ $pK_2 = 3,9$ $pK_3 = 10,2$

* $F_{trouvé} = 163 - 165^{\circ}C$

*analyse élémentaire

$CHN_{calc.}$ $C = 40,98$ $H = 5,37$ $N = 6,83$

$CHN_{trouvé}$ $C = 41,03$ $H = 5,44$ $N = 7,37$

*rotations ($c=0,2$: solvant H_2O)

$[\alpha]_{365} = 16,22^{\circ}$; $[\alpha]_{436} = 9,27^{\circ}$; $[\alpha]_{546} = 5,79^{\circ}$

$[\alpha]_{578} = 4,63^{\circ}$

*rendement 1,4 g, soit 17 % du rendement théorique

*rendement à partir de l'acide S-malique 9,3 %

*résonance magnétique nucléaire

spectre effectué à 60 MHz; solvant CF_3COOH ; δ [ppm] par rapport au TMS. Description (tableau 8.1). Spectre (fig. 8.5).

fonction	protons	multiplicité	δ [ppm]	J[Hz]
$-CH_3$	(D)	s	3,41	-
$-CH_2-C$	(C)	d	3,55	6
$-CH_2-N$	(B)	s	4,59	-
$-CH$	(A)	t	5,04	6

Tableau 8.1

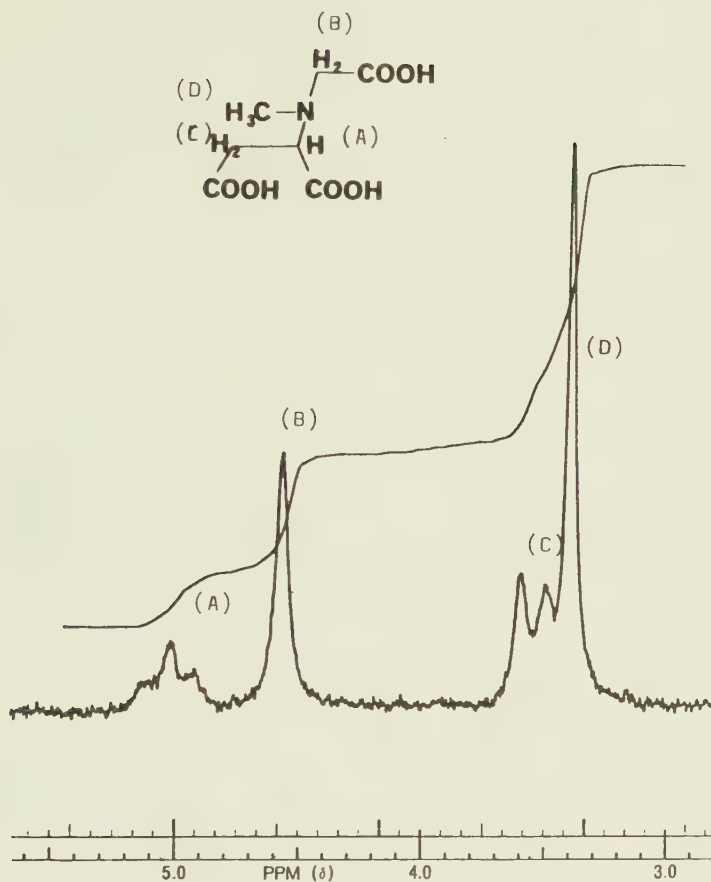


Fig. 8.5 : Spectre RMN du ligand principal R-MAA

8.3 Synthèse des complexes mixtes

Tous les complexes mixtes comparés dans ce travail ont été synthétisés de manière identique. A quelques détails près, cette méthode est similaire à celle employée par COLOMB [7].

Dans un ballon thermostatisé muni d'une agitation magnétique, 3 mmoles de ligand principal et 3 mmoles d'acide aminé dissous dans 60 ml d'eau sont chauffés à 55 °C.

3 mmoles de triscarbonatocobaltate III de sodium et 1 g de charbon actif* sont ajoutés rapidement à cette solution. Le mélange réactionnel est filtré sur celite après une heure puis directement fixé sur une colonne Sephadex DEAE-25 chargée en chlorure. Après élution des différents complexes neutres à l'eau, les isomères géométriques cis et trans sont séparés avec NaCl 0,1 %. Cette séparation est quantitative. Pour plus de détails sur ces séparations, voir chapitre 5.

analyse des complexes mixtes

*rendement en complexes mixtes 20 % du rendement théorique

*spectre de résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN sont effectués pour les complexes T(R-MAA)(R-VAL) et C(R-MAA)(R-VAL).

Dans les deux cas, il est possible d'attribuer les pics à tous les groupes de protons. Chaque spectre est décomposé en deux, celui correspondant au ligand principal et celui de la valine.

Le spectre du TRR est reproduit à la figure 8.6 et sa description se trouve au tableau 8.2. Le haut de la figure 8.6 reproduit aussi le spectre irradié à 2,4 ppm, qui nous permet de situer les protons de la valine (deux méthyles à 0,96 et 1,32 et le proton asymétrique à 3,93).

* charbon activé en poudre p.a RIEDEL-DE HAEN HANNOVER

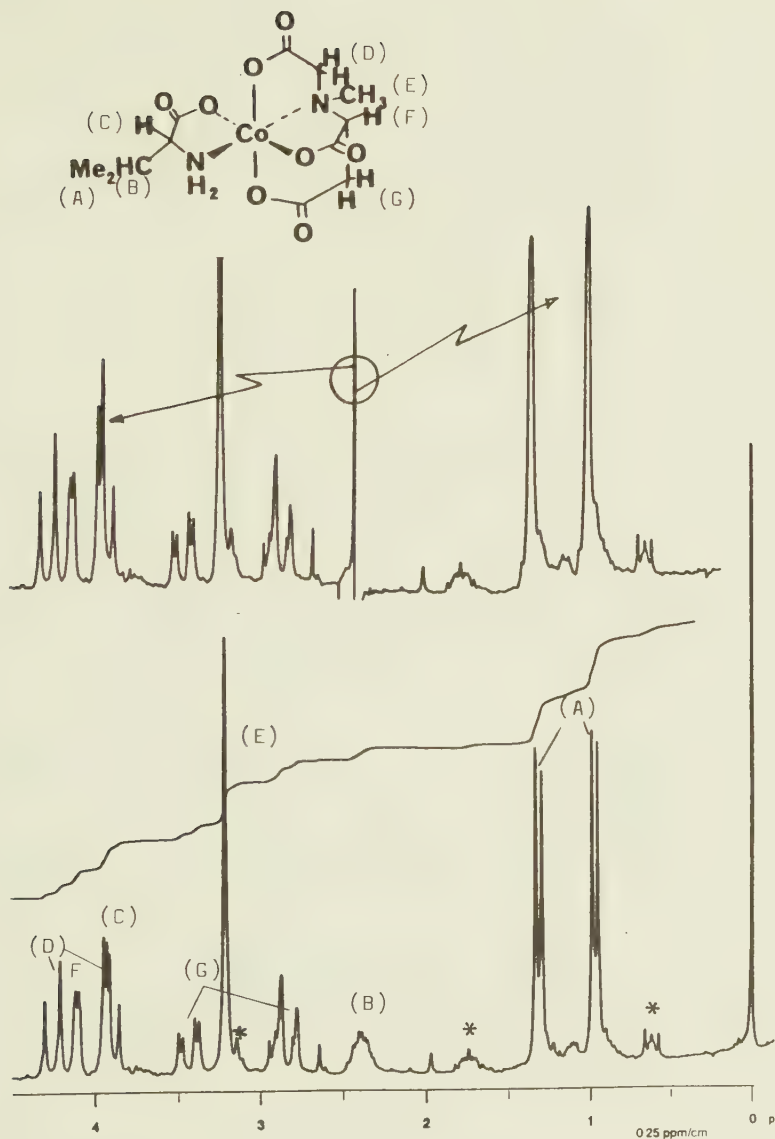


Fig. 8.6 : Spectres RMN ; bas, T(R-MAA)(R-VAL)
 haut, idem avec proton (B) irradié
 * témoin (DSS)

fonction	protons	multiplicité	δ [ppm]	J[Hz]
$-(CH_3)_2$	(A)	d	0,96	7,5
(valine)	(A)	d	1,32	7,5
-CH	(B)	m	2,4	-
(valine)				
$-CH_2$	(G)	q	2,82	18(6)
	(G)	q	3,45	18(6)
$-N-CH_3$	(E)	s	3,2	
$-CH_2$	(D)	d	3,9	18
	(D)	d	4,25	18
$-C^*-H$	(C)	d	3,93	5
(valine)				
$-C^*-H$	(F)	d	4,1	5

Tableau 8.2 : Description du spectre RMN du TRR effectué à 200 MHz, solvant D_2O , δ [ppm] par rapport au DSS

Les pics aux environs de 0,6 , 1,7 et 3,9 ppm représentent les protons du DSS (témoin). L'irradiation à 1,7 ppm permet de les situer.

Les protons(D) et (G) des deux groupements acétates ont des constantes de couplage de 18 Hertz. Cela situe ces groupements hors du plan formé par les deux azotes et le cobalt [10]. Cette observation a permis à COLOMB de proposer une structure absolue à ses complexes mixtes (voir introduction).

L'influence du proton (F) sur les protons (G) n'est pas équivalente. Ce fait indique une distorsion de ce groupement acétate. Les pics RMN de la valine sont illustrés à la figure 8.7 et ceux du ligand principal MAA à la figure 8.8 pour le complexe trans.

Fig. 8.8

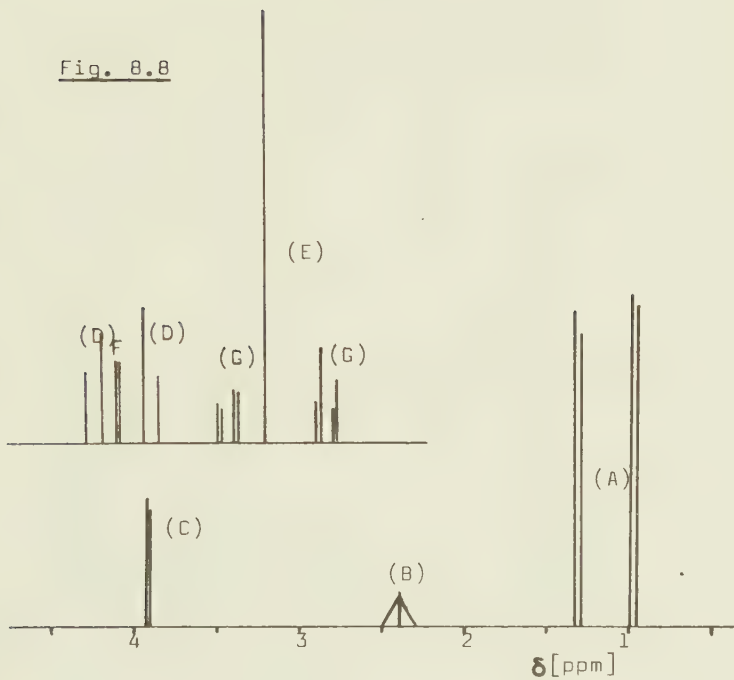


Fig. 8.7

Nous retrouvons les mêmes caractéristiques générales pour le spectre RMN du complexe cis à la figure 8.9. La description de ce spectre se trouve au tableau 8.3.

fonction	protons	multiplicité	δ [ppm]	J [Hz]
$-(CH_3)_2$	(A)	d	0,85	7,5
(valine)	(A)	d	1,11	7,5
-CH	(B)	m	2,3	-
(valine)				
-CH ₂	(G)	d?	2,9?	18?
	(G)	q	3,25	18(6)
-N-CH ₃	(E)	s	2,93	
-CH ₂	(D)	d	3,78	18
	(D)	d	3,94	18
-CH	(C)	d	3,6	5
(valine)				
-CH	(F)	d	3,83	5

Tableau 8.3 : Description du spectre RMN du CRR effectué à 200 MHz, solvant D₂O, δ [ppm] par rapport au DSS

Notons que la différence de l'influence du proton (F) sur les deux protons (G) est encore plus marquée que dans le cas du complexe trans. Un des protons (G) ne semble en effet pas présenter de constante de couplage avec le proton (F).

Ces deux spectres apportent une indication supplémentaire en ce qui concerne la coordination du ligand principal autour du métal dans les deux isomères géométriques. Au vu des spectres visibles déjà cette coordination ne semblait pas régulière (largeur des bandes d'absorption, voir chapitre 6.2). Ce fait est confirmé par la résonance magnétique nucléaire, car les déplacements des protons du ligand principal sont forts différents pour les deux isomères géométriques.

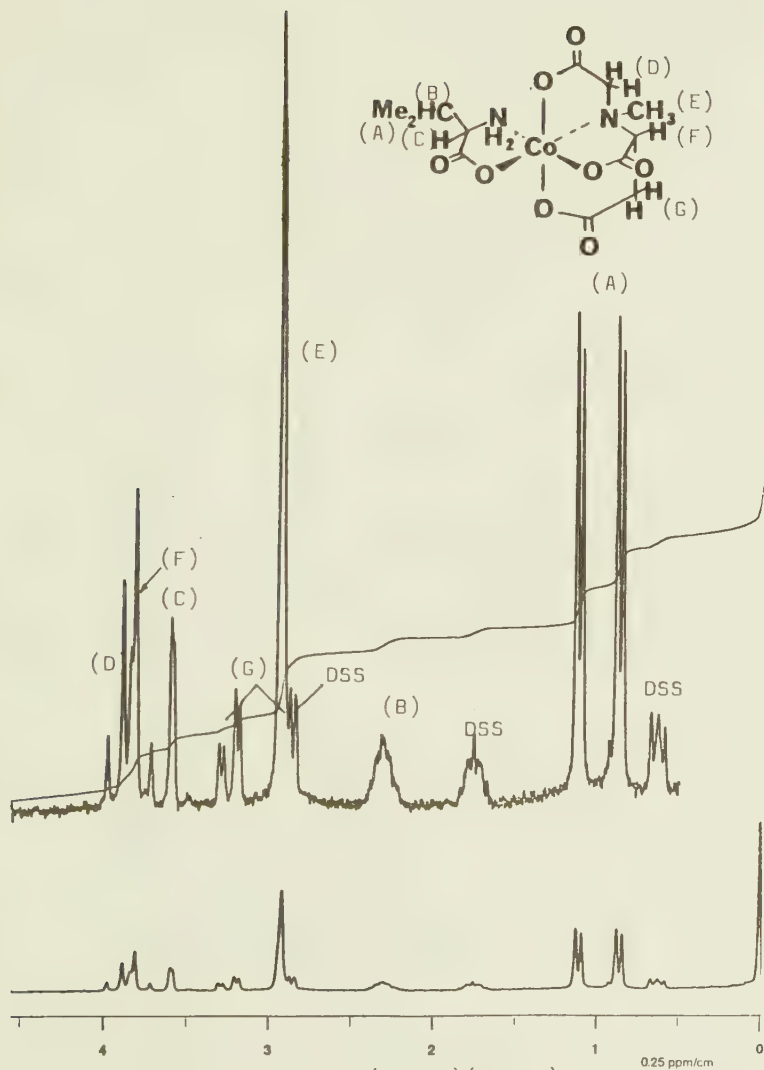
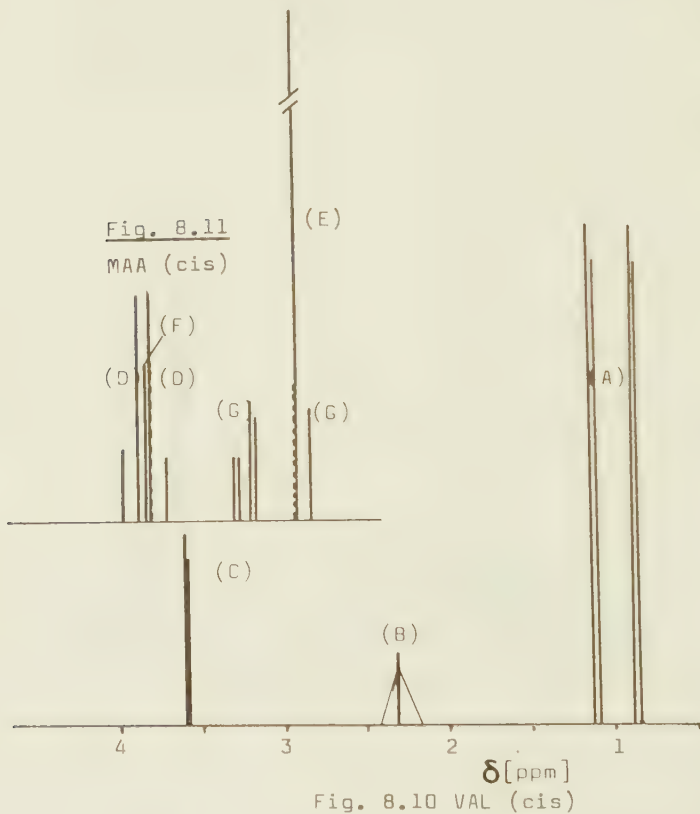


Fig. 8.9 : Spectre RMN ; C(R-MAA)(R-VAL)

Il ne nous est cependant pas possible de préciser la nature de cette distorsion.

Les pics RMN de la valine et du ligand principal MAA sont illustrés aux figures 8.10 et 8.11 pour le complexe cis.



*Dosage spectrophotométrique

Peser environ 15 mg de complexe de cobalt III à analyser dans un ballon jaugé de 50 ml puis ajouter 3 à 4 ml d'acide perchlorique concentré. Ce mélange est chauffé avec précautions sous une hotte à environ 100 °C jusqu'à disparition totale de la couleur du complexe (il reste généralement une faible coloration rose due au cobalt II).

Ajouter ensuite successivement 10 ml d'eau, environ 4 g de thiocyanate d'ammonium et 25 ml d'acétone. On complète au trait de jauge avec de l'eau.

L'absorption de cette solution est mesurée aux environs de 623 nm.

Le pourcentage de cobalt dans le complexe est donné par la formule :

$$\%Co = \frac{D_{623}}{pds[g]} \times 0,16$$

La constante de 0,16 contient le coefficient d'extinction molaire du $[Co(SCN)_4]^{2-}$, les rapports de dilution ainsi que la longueur de la cuve (1 cm).

8.4 Mesures et données pratiques

Appareils

Spectres UV-visibles

spectrophotomètre PYE UNICAM SP 1800 & SP 800
cuves de 1 et 4 cm

Rotations

polarimètre PERKIN-ELMER 141
cuves de 0,1 et 1 dm

Spectres de dichroïsme circulaire

spectropolarimètre JASCO J-500-C
cuves de 1 et 5 cm

Titrations

potentiographe METROHM E 436

Données pratiques

Toutes les données suivantes concernent les appareils sus-mentionnés.

Elles visent à simplifier et à unifier les mesures et résultats lors de comparaisons ultérieures.

- a) calcul de epsilon (ϵ) [$M^{-1}cm^{-1}$]
- b) calcul de la concentration (c_o) [M]
- c) calcul de delta epsilon ($\Delta\epsilon$) [$M^{-1}cm^{-1}$]
- d) calcul de la rotation spécifique [α] [$^\circ$]

a) la valeur de ϵ s'obtient en calculant le rapport de l'absorbance du complexe de cobalt III et de celle du cobalt II (sous forme de $[Co(SCN)_4]^{2-}$, voir dosage spectrophotométrique chapitre 8.3).

$$\epsilon = \frac{D_{CoIII}}{D_{CoII}} \times K$$

où K est une constante tenant compte du % de cobalt dans le complexe à doser et des diverses dilutions effectuées.

exemple :

P : poids du complexe mixte à doser (20 à 30 mg, mais ne nécessitant pas une pesée précise)

%_C : pourcentage de cobalt calculé dans le complexe à doser

%_R : pourcentage de cobalt réel (résultat du dosage)

PM : poids moléculaire calculé

d : facteur constant, voir dosage spectrophotométrique

$$P \xrightarrow{\text{50 ml jaugé}} \text{spectre vis.} \xrightarrow{\text{dét. de } D_{CoIII}} \text{dosage prise de 20 ml} \rightarrow \%_R = D_{CoII} \frac{dx5}{Px2}$$

$$\text{pureté du complexes } [\%] = \frac{\%_R \times 100}{\%_C}$$

$$\text{concentration [moles/l]} = \text{pureté du complexe} \times \frac{P \times 1000}{PM \times 50}$$

$$c_o = D_{CoII} \times \frac{d \times 5 \times 100 \times P \times 1000}{P \times 2 \times \%_C \times PM \times 50}$$

$$c_o = D_{CoII} \times K^{-1}$$

avec $\epsilon = \frac{D_{CoIII}}{c_o}$ pour une cuve de 1 cm

Nous avons donc bien $\epsilon = \frac{D_{CoIII}}{D_{CoII}} \times K$

Dans le cas du complexe mixte formé avec la valine,

$$K = 735,29$$

Cette méthode possède l'avantage de ne pas nécessiter un dessalage préalable des complexes.

b) calcul de la concentration

$$c_o = \frac{EV \times MA}{L \times \epsilon} \quad [\text{mole/l}]$$

EV : facteur dépendant de l'échelle visible employée

appareil	échelle (absorption)	EV
SP 800	0 - 2	0,133
SP 1800	0 - 2	0,08
"	0 - 1	0,04
"	0 - 0,5	0,02
"	0 - 0,2	0,008

MA : maximum du spectre [cm]

L : longueur de la cuve [cm]

c) calcul de delta epsilon ($\Delta\epsilon$)

$$\Delta\epsilon = \frac{EC \times H(\lambda)}{33000 \times L \times c_o}$$

EC : échelle CD [100/50/20/10/5/2/1/0,5/0,2 [m°/cm]]

$H(\lambda)$: hauteur du spectre CD à la longueur d'onde λ [cm]

L : longueur de la cuve [cm]

c_0 : concentration [mole/l]

d) calcul de la rotation spécifique

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{L \times c} \quad [^\circ \text{ ml/g dm}]$$

α : rotation [°]

L : longueur de la cuve [dm]

c : concentration [g/ml]

Table de conversion

longueur d'onde λ [nm]	nombre d'ondes $10^4/\lambda$ [kK]	fréquence $3 \times 10^4/\lambda$ [10^{13}sec^{-1}]
300	33,33	100,00
310	32,25	96,78
320	31,25	93,75
330	30,30	90,91
340	29,41	88,24
350	28,57	85,72
360	27,77	83,34
370	27,02	81,08
380	26,31	78,95
390	25,64	76,93
400	25,00	75,00
410	24,39	73,17
420	23,80	71,43
430	23,25	69,77
440	22,72	68,18
450	22,22	66,67
460	21,73	65,22
470	21,27	63,83
480	20,83	62,50
490	20,40	61,23
500	20,00	60,00
510	19,60	58,82
520	19,23	57,69
530	18,86	56,60
540	18,51	55,56
550	18,18	54,55
560	17,85	53,57
570	17,54	52,63
580	17,24	51,72
590	16,94	50,85
600	16,66	50,00
610	16,39	49,18
620	16,12	48,39
630	15,87	47,62
640	15,62	46,87
650	15,38	46,15
660	15,15	45,45
670	14,92	44,78
680	14,70	44,12
690	14,49	43,48
700	14,28	42,86

8.5 Valeurs expérimentales

8.5.1 Spectres visibles, maxima CD et rotations

Le tableau 8.5 donne les indications suivantes :

spectres visibles	: $-\epsilon_{\max}$
	-longueur d'onde des bandes II et I
	-rapport bande II/bande I
spectres CD	: $-\Delta\epsilon_{\max}$
	-longueur d'onde du maximum
rotations	: $-\alpha$ _{365, 436, 548 et 578 nm}

pour tous les complexes mixtes synthétisés avec le ligand principal R-MAA.

Remarque

Nous avons déjà mentionné le fait que nous travaillons souvent avec de très petites quantités de complexes. Pour cette raison, il n'a pas toujours été possible de les doser avec une grande précision. De plus, certains se décomposent très difficilement. De ce fait, les valeurs des coefficients d'extinction sont réparties en trois zones d'erreur :

- a) erreur $\pm 3 \%$ ----- zone ^{a)}
- b) erreur $\pm 10 \%$ ----- zone ^{b)}
- c) erreur indéfinie -- zone ^{c)} (ϵ estimé)

Les autres mesures sont calculées d'après ces $\epsilon_{\max}$ et comportent donc les mêmes incertitudes.

Tableau 8.5

(n°)	Complexe	$\epsilon_{\max}$	bande II [nm]	bande I [nm]	II/I $\Delta\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$[\alpha]_{365}[\alpha]_{436}[\alpha]_{548}[\alpha]_{578}$
(1)	T(R-MAA)(OH) ₂	150 a)	380	520	0,82 -0,58	502	84 164 - 124 - 27
(2)	T(R-MAA)(GLY)	144 a)	376	508	0,81 -0,92	505	88 425 - 284 - 145
(3)	C(R-MAA)(GLY)	147 a)	380	552	0,71 -1,94	595	28 - 134 1247 1402
(8)	T(R-MAA)(S-VAL)	150 a)	378	515	0,80 -1,96	500	167 746 - 498 - 147
(9)	C(R-MAA)(S-VAL)	138 a)	384	565	0,75 -2,53	595	- 209 152 405 436
(10)	T(R-MAA)(R-VAL)	152 a)	378	515	0,80 -0,56	363	324 70 - 38 - 128
(11)	C(R-MAA)(R-VAL)	154 a)	384	565	0,75 -1,55	598	231 - 141 917 1232
(18)	T(R-MAA)(S-ALA)	148 b)	377	505	0,80 -1,23	500	165 666 - 502 - 229
(19)	C(R-MAA)(S-ALA)	150 c)	383	563	0,74 -1,93	595	- 102 - 7 1263 1217
(22)	T(R-MAA)(R-ALA)	137 b)	377	505	0,83 -0,34	363	200 130 - 60 - 78
(23)	C(R-MAA)(R-ALA)	150 c)	383	563	0,75 -1,7	597	149 - 194 1023 1211
(26)	T(R-MAA)(S-LEU)	138 b)	378	510	0,82 -1,19	500	120 521 - 371 - 150
(27)	C(R-MAA)(S-LEU)	150 c)	385	560	0,70 -1,94	595	- 91 9 1142 995
(30)	T(R-MAA)(R-LEU)	145 b)	378	512	0,80 -0,69	363	264 130 0 - 39
(31)	C(R-MAA)(R-LEU)	150 c)	384	560	0,76 -1,82	597	166 - 131 940 1073
(34)	T(R-MAA)(S-SER)	140 b)	380	515	0,76 -1,28	500	156 637 - 477 - 481
(35)	C(R-MAA)(S-SER)	150 c)	385	560	0,75 -2,17	595	- 43 0 1307 1233
(38)	T(R-MAA)(R-SER)	139 b)	380	515	0,80 -0,35	363	257 92 0 - 53
(39)	C(R-MAA)(R-SER)	150 c)	385	560	0,77 -1,28	600	147 - 156 792 1095

8.5.2 Spectres de dichroïsme circulaire

Les valeurs $\Delta\epsilon$ des complexes mixtes étudiés dans ce travail sont données pour chaque spectre CD (intervalle entre deux points, 10 nm).

Chaque série de valeurs est précédée du nom du complexe, du numéro du spectre, du numéro de la figure, du coefficient d'extinction ainsi que du poids moléculaire calculé.

spectres (1) à (39) : complexes formés avec le ligand principal MAA

spectres (40) à (43) : effets additifs

spectres (44) à (47) : complexes formés avec le ligand principal PADC

spectres (48) à (65) : complexes formés avec le ligand principal S-AMA

T(R-MAA)(OH)₂ (1) 6.7 150 a) 341,00
 720=-.058 730=-.046 340=-.887 350=-.161 360=-.224 370=-.207 380=-.127 390=-.064 400=-.059 410=-.115
 420=-.138 430=-.132 440=-.127 450=-.155 460=-.23 470=-.339 480=-.46 490=-.546 500=-.58
 510=-.54 520=-.454 530=-.356 540=-.264 550=-.219 560=-.201 570=-.219 580=-.259 590=-.229 600=-.3
 610=-.339 620=-.339 630=-.328 640=-.299 650=-.264 660=-.219 670=-.173 680=-.144 690=-.115
 700=-.082

T(R-MAA)(GLY) (2) 6.8 144 a) 358,08
 320=-.838 330=-.846 340=-.109 350=-.183 360=-.223 370=-.196 380=-.109 390=-.046 400=-.063 410=-.113
 420=-.133 430=-.138 440=-.163 450=-.229 460=-.345 470=-.516 480=-.69 490=-.836 500=-.919
 510=-.902 520=-.794 530=-.665 540=-.512 550=-.404 560=-.345 570=-.321 580=-.329 590=-.366 600=-.391
 610=-.488 620=-.412 630=-.379 640=-.37 650=-.329 660=-.262 670=-.217 680=-.171 690=-.133
 700=-.133

C(R-MAA)(GLY) (3) 6.9 147 a) 358,08
 320=-.837 330=-.849 340=-.133 350=-.265 360=-.398 370=-.446 380=-.35 390=-.193 400=-.085 410=-.061
 420=-.073 430=-.073 440=-.037 450=-.0 460=-.024 470=-.072 480=-.132 490=-.24 500=-.373 510=-.51
 520=-.686 530=-.746 540=-.65 550=-.264 560=-.253 570=-.278 580=-.1481 600=-.1879 690=-.073
 610=-.1.71 620=-.1.337 630=-.915 640=-.615 650=-.374 660=-.229 670=-.133 680=-.057 690=-.073
 700=-.061

T(RS-MAA)(S-VAL) (4) 6.10 151 a) 400,14
 320=-.102 330=-.011 340=-.04 350=-.121 360=-.182 370=-.202 380=-.182 390=-.151 400=-.091 410=-.02
 420=-.021 430=-.061 440=-.112 450=-.203 460=-.335 470=-.517 480=-.719 490=-.871 500=-.942
 510=-.871 520=-.669 530=-.456 540=-.254 550=-.162 560=-.152 570=-.193 580=-.243 590=-.304 600=-.365
 610=-.485 620=-.416 630=-.405 640=-.365 650=-.314 660=-.254 670=-.193 680=-.142 690=-.112
 700=-.102

C(RS-MAA)(S-VAL) (5) 6.11 146 a) 400,14
 320=-.065 330=-.024 340=-.026 350=-.039 360=-.046 370=-.037 380=0 390=-.032 400=-.039 410=-.01
 420=-.1E-05 430=-.019 440=-.045 450=-.062 460=-.067 470=-.058 480=-.113 490=-.136 500=-.142 600=-.510
 510=-.152 520=-.188 530=-.233 540=-.323 550=-.426 560=-.474 570=-.504 580=-.501 590=-.449 600=-.404
 610=-.333 620=-.241 630=-.153 640=-.095 650=-.068 660=-.047 670=-.026 680=-.021 690=-.017
 700=-.0E-03

C(R-MAA)(R-VAL) (11) 6.17 154 a) 400, 14

320=.056 330=0 340=-.1 350=-.228 360=-.356 370=-.399 380=-.328 390=-.2 400=-.114 410=-.086
 420=-.086 430=-.057 440=0 450=.042 460=.099 470=.17 480=.256 490=.355 500=.497 510=.61
 1 520=.782 530=.81 540=.768 550=.526 560=.814 570=.57 580=-1.063 590=-1.466 600=-1.537 780
 1 610=-1.391 620=-1.082 630=-.755 640=-.438 650=-.299 660=-.171 670=-.114 680=-.086 690=-.072 700
 =-.057

T(S-MAA)(S-VAL) (12) 6.18 152 a) 400, 14

320=-.056 330=.047 340=.195 350=.39 360=.508 370=.464 380=.313 390=.187 400=.14 410=.1
 21 420=.092 430=.062 440=.033 450=.011 460=-.4E-03 470=-.05 480=-.056 490=-.074 500=-.052
 510=.022 520=.147 530=.257 540=.375 550=.287 560=.221 570=.143 580=.077 590=.033 600=
 0 610=-.023 620=-.041 630=-.043 640=-.037 650=-.026 660=-.0E-03 670=.7E-03 680=.013 690=.029
 700=.029

C(S-MAA)(S-VAL) (13) 6.19 154 a) 400, 14

320=-.073 330=0 340=.116 350=.259 360=.414 370=.466 380=.388 390=.233 400=.129 410=.10
 3 420=-.103 430=.064 440=0 450=-.052 460=-.117 470=-.195 480=-.26 490=-.399 500=-.519 510=
 -.675 520=-.33 530=-.221 540=-.382 550=-.649 560=-.104 570=.378 580=.114 590=1.581 600=1.672
 610=1.529 620=1.205 630=.842 640=.57 650=.337 660=.194 670=.116 680=.077 690=.051
 700=.051

T(S-MAA)(R-VAL) (14) 6.20 150 a) 400, 14

320=.089 330=.045 340=0 350=-.018 360=-.08 370=-.124 380=-.142 390=-.133 400=-.071 410=0
 420=.053 430=.141 440=.159 450=.265 460=.433 470=.663 480=.919 490=1.096 500=1.185 51
 0=1.105 520=.884 530=.636 540=.406 550=.282 560=.247 570=.265 580=.377 590=.397 600=.4
 95 610=.486 620=.495 630=.477 640=.442 650=.371 660=.3 670=.229 680=.176 690=.132 7
 00=.132

C(S-MAA)(R-VAL) (15) 6.21 138 a) 400, 14

320=.037 330=.056 340=.15 350=.318 360=.468 370=.487 380=.337 390=.15 400=.056 410=.0
 56 420=.093 430=.436 440=.093 450=.430 460=.075 470=.075 480=.086 490=0 500=-.094 600=.51
 0=-.287 610=-.381 530=-.282 540=-.094 550=.3 560=.937 570=1.631 580=2.156 590=2.456 600=2.
 362 780=1.537 620=1.031 630=1.031 640=.675 650=.393 660=.243 670=.15 680=.093 690=.075

C (RS-MAA) (R-ALA) (21)				6.24 150 °C				372, 09										
320=	9E-03	330=	6E-03	340=	.013	350=	.023	360=	.019	370=	7E-03	380=	.05	390=	.086	400=	.099	410=
9=	.083	420=	.053	520=	.024	440=	3E-03	450=	.019	460=	.033	470=	.047	480=	.090	490=	.083	500=
510=	.019	530=	.059	540=	.082	550=	.138	560=	.276	570=	.27	580=	.383	590=	.306	600=	.306	610=
60=	.279	610=	.23	620=	.171	630=	.115	640=	.085	650=	.046	660=	.026	670=	.016	680=	.013	690=
700=	9E-03																	9E-
T (R-MAA) (R-ALA) (22)				6.25 137 °C				372, 09										
320=	.021	330=	.052	340=	.136	350=	.249	360=	.331	370=	.308	380=	.203	390=	.131	400=	.121	410=
420=	.12	430=	.116	440=	.09	450=	.083	460=	.118	470=	.162	480=	.203	490=	.241	500=	.27	510=
510=	.293	520=	.303	530=	.318	540=	.3	550=	.272	560=	.234	570=	.211	580=	.206	590=	.213	600=
610=	.226	620=	.229	630=	.218	640=	.203	650=	.18	660=	.157	670=	.123	680=	.106	690=	.083	700=
700=	.077																	
C (R-MAA) (R-ALA) (23)				6.25 150 °C				372, 09										
320=	0	330=	.04	340=	.12	350=	.26	360=	.419	370=	.499	380=	.399	390=	.26	400=	.16	410=
420=	.12	430=	.08	440=	.02	450=	.039	460=	.079	470=	.139	480=	.219	490=	.299	500=	.418	510=
510=	.677	520=	.737	530=	.737	540=	.677	550=	.418	560=	.08	570=	.698	580=	.197	590=	1.595	600=
610=	1.496	620=	1.197	630=	.818	640=	.539	650=	.319	660=	.18	670=	.12	680=	.08	690=	.06	700=
6																		
T (RS-MAA) (S-LEU) (24)				6.26 141 °C				414, 17										
320=	.041	330=	4E-03	340=	.034	350=	.071	360=	.114	370=	.139	380=	.136	390=	.117	400=	.083	410=
420=	.043	430=	.023	440=	.059	450=	.115	460=	.192	470=	.202	480=	.406	490=	.493	500=	.53	510=
510=	.487	520=	.72	530=	.257	540=	.143	550=	.084	560=	.066	570=	.078	580=	.1	590=	.124	600=
610=	.158	620=	.165	630=	.158	640=	.143	650=	.124	660=	.1	670=	.075	680=	.059	690=	.044	700=
700=	.044																	
C (RS-MAA) (S-LEU) (25)				6.26 150 °C				414, 17										
320=	.03	330=	.022	340=	.03	350=	.051	360=	.059	370=	.044	380=	7E-03	390=	.05	400=	.072	410=
420=	.021	430=	8E-03	440=	.022	450=	.044	460=	.066	470=	.083	480=	.11	490=	.117	500=	.11	510=
510=	.075	520=	.088	530=	.102	540=	.146	550=	.241	560=	.364	570=	.466	580=	.539	590=	.561	600=
610=	.437	620=	.328	630=	.219	640=	.146	650=	.088	660=	.059	670=	.037	680=	.022	690=	.015	700=
700=	.015																	

T(R-MAA)(S-LEU) (26) 6.27 138 b) 414, 17

320=-.076 330=-.064 340=-.076 350=-.114 360=-.114 370=-.064 380=-.025 390=-.063 400=-.025 410=-.038
 420=-.107 430=-.127 440=-.119 450=-.291 460=-.442 470=-.67 480=-.897 490=-1.036 500=-1.187
 510=-1.099 520=-.955 530=-.758 540=-.543 550=-.313 560=-.341 570=-.316 580=-.367 590=-.405 600
 =-.447 610=-.468 620=-.442 630=-.442 640=-.392 650=-.341 660=-.278 670=-.228 680=-.177 690=-.127
 700=-.127

C(R-MAA)(S-LEU) (27) 6.27 150 c) 414, 17

320=-.028 330=-.056 340=-.111 350=-.235 360=-.351 370=-.351 380=-.267 390=-.069 400=-.013 410=-.018
 .013 420=-.028 430=-.056 440=-.056 450=-.042 460=-.028 470=-.014 480=-.017 490=-.069 500=-.165 510=-.60
 520=-.33 530=-.33 540=-.192 550=-.111 560=-.607 570=-1.171 580=-1.626 590=-1.915 600=-.60
 0=-1.901 610=-1.653 620=-1.295 630=-.896 640=-.593 650=-.372 660=-.221 670=-.138 680=-.097 690=-.690=-
 .069 700=-.069

T(RS-MAA)(R-LEU) (28) 6.28 141 b) 414, 17

320=-.029 330=0 340=-.03 350=-.07 360=-.111 370=-.128 380=-.128 390=-.105 400=-.076 410=-.035
 420=0 430=-.023 440=-.063 450=-.121 460=-.283 470=-.313 480=-.435 490=-.539 500=-.58 510=-.510=-
 539 520=-.412 530=-.284 540=-.156 550=-.092 560=-.069 570=-.081 580=-.104 590=-.127 600=-.15 700=-
 610=-.168 620=-.174 630=-.168 640=-.156 650=-.133 660=-.104 670=-.081 680=-.063 690=-.046

C(RS-MAA)(R-LEU) (29) 6.28 150 c) 414, 17

320=-.022 330=-.019 340=-.022 350=-.031 360=-.021 370=-.03 380=-.035 390=-.07 400=-.077 410=-.061
 420=-.029 430=0 440=-.019 450=-.041 460=-.063 470=-.079 480=-.101 490=-.108 500=-.104 510=-.083 600=-.600=-
 510=-.095 520=-.095 530=-.114 540=-.171 550=-.244 560=-.324 570=-.394 580=-.419 590=-.403 600=-.600=-
 356 610=-.289 620=-.209 630=-.139 640=-.092 650=-.054 660=-.028 670=-.022 680=-.015 690=-.012 700=-.012

T(R-MAA)(R-LEU) (30) 6.29 145 b) 414, 17

320=0 330=-.095 340=-.274 350=-.490 360=-.672 370=-.637 380=-.428 390=-.269 400=-.229 410=-.23
 4 420=-.204 430=-.16 440=-.13 450=-.13 460=-.165 470=-.214 480=-.274 490=-.319 500=-.359 510
 =-.443 520=-.523 530=-.593 540=-.637 550=-.583 560=-.503 570=-.448 580=-.418 590=-.413 600=-.418
 610=-.423 620=-.418 630=-.399 640=-.369 650=-.334 660=-.289 670=-.244 680=-.204 690=-.17 700=-.135

C(R-MAA)(R-LEU) (31)										6.29	150 °	414, 17
320=-.03	330=-.031	340=-.107	350=-.228	360=-.379	370=-.44	380=-.379	390=-.243	400=-.152	410=-.1			
370=-.122	430=-.076	440=-.016	450=-.045	460=-.181	470=-.430	480=-.272	490=-.363	500=-.484	510=-.621			
510=-.621	520=-.712	530=-.757	540=-.666	550=-.393	560=-.122	570=-.753	580=-.1319	590=-.1723	600=-.1.804			
610=-1.622	620=-1.288	630=-.894	640=-.591	650=-.364	660=-.213	670=-.122	680=-.076	690=-.061	700=-.061			
T(RS-MAA)(S-SER) (32)										6.30	138 °	388, 08
320=-.035	330=0	340=-.027	350=-.062	360=-.09	370=-.111	380=-.104	390=-.09	400=-.065	410=-.02			
420=-.014	430=-.035	440=-.063	450=-.113	460=-.103	470=-.293	480=-.412	490=-.503	500=-.544	510=-.509			
520=-.391	530=-.272	540=-.161	550=-.091	560=-.077	570=-.084	580=-.105	590=-.133	600=-.161	610=-.175			
620=-.182	630=-.162	640=-.161	650=-.14	660=-.112	670=-.091	680=-.063	690=-.049	700=-.035	0=-.035			
C(RS-MAA)(S-SER) (33)										6.30	150 °	388, 08
320=-.014	330=-.9E-03	340=-.013	350=-.02	360=-.023	370=-.014	380=-.5E-03	390=-.023	400=-.029	410=-.022			
420=-.3E-03	430=-.2E-03	440=-.3E-03	450=-.014	460=-.02	470=-.023	480=-.024	490=-.019	500=-.01	510=-.5E-03			
510=-.5E-03	520=-.6E-03	530=-.024	540=-.064	550=-.118	560=-.178	570=-.232	580=-.261	590=-.267	600=-.243			
610=-.2	620=-.15	630=-.103	640=-.067	650=-.043	660=-.025	670=-.017	680=-.012	690=-.9E-03	700=-.9E-03			
T(R-MAA)(S-SER) (34)										6.31	140 °	388, 08
320=-.073	330=-.051	340=-.066	350=-.102	360=-.117	370=-.073	380=-.014	390=-.05	400=-.014	410=-.059			
420=-.103	430=-.139	440=-.182	450=-.231	460=-.258	470=-.691	480=-.959	490=-.117	500=-.1279	510=-.1.221			
510=-.1.221	520=-1.018	530=-.887	540=-.574	550=-.422	560=-.342	570=-.342	580=-.378	590=-.429	600=-.473			
610=-.369	620=-.516	630=-.502	640=-.438	650=-.4	660=-.327	670=-.262	680=-.204	690=-.16	700=-.146			
C(R-MAA)(S-SER) (35)										6.31	150 °	388, 08
320=-.053	330=-.053	340=-.131	350=-.262	360=-.392	370=-.432	380=-.301	390=-.131	400=-.027	410=-.027			
420=-.053	430=-.066	440=-.066	450=-.053	460=-.04	470=-.027	480=-.013	490=-.078	500=-.182	510=-.326			
510=-.326	520=-.444	530=-.47	540=-.326	550=0	560=-.588	570=-1.241	580=-1.764	590=-2.116	600=-2.13			
610=-1.681	620=-1.476	630=-1.032	640=-.68	650=-.413	660=-.249	670=-.157	680=-.105	690=-.079	700=-.066			

T(RS-MAA)(R-SER)		(36)	6.32	138 ^{b)}	388,08
320=	.035	330=	7E-03	330=-.05	360=-.086
420=	.014	430=	.1835	440=-.064	450=-.113
0=	.49	520=	.376	530=	.27
610=	.17	620=	.177	630=-.17	640=-.156
.028				650=-.135	660=-.106
				670=-.078	680=-.056
				690=-.037	700=-.005
				710=-.015	720=-.05
				730=-.083	740=-.149
				750=-.128	760=-.186
				770=-.166	780=-.205
				790=-.237	800=-.266
				810=-.299	820=-.337
				830=-.387	840=-.428
				850=-.499	860=-.540
				870=-.617	880=-.735
				890=-.767	900=-.891
				910=-.947	920=-.108
				930=-.113	940=-.166
				950=-.21	960=-.36
				970=-.417	980=-.53
				990=-.649	1000=-.849
				1010=-.113	1020=-.166
				1030=-.21	1040=-.36
				1050=-.417	1060=-.53
				1070=-.649	1080=-.849
				1090=-.113	1100=-.166
				1110=-.21	1120=-.36
				1130=-.417	1140=-.53
				1150=-.649	1160=-.849
				1170=-.113	1180=-.166
				1190=-.21	1200=-.36
				1210=-.417	1220=-.53
				1230=-.649	1240=-.849
				1250=-.113	1260=-.166
				1270=-.21	1280=-.36
				1290=-.417	1300=-.53
				1310=-.649	1320=-.849
				1330=-.113	1340=-.166
				1350=-.21	1360=-.36
				1370=-.417	1380=-.53
				1390=-.649	1400=-.849
				1410=-.113	1420=-.166
				1430=-.21	1440=-.36
				1450=-.417	1460=-.53
				1470=-.649	1480=-.849
				1490=-.113	1500=-.166
				1510=-.21	1520=-.36
				1530=-.417	1540=-.53
				1550=-.649	1560=-.849
				1570=-.113	1580=-.166
				1590=-.21	1600=-.36
				1610=-.417	1620=-.53
				1630=-.649	1640=-.849
				1650=-.113	1660=-.166
				1670=-.21	1680=-.36
				1690=-.417	1700=-.53
				1710=-.649	1720=-.849
				1730=-.113	1740=-.166
				1750=-.21	1760=-.36
				1770=-.417	1780=-.53
				1790=-.649	1800=-.849
				1810=-.113	1820=-.166
				1830=-.21	1840=-.36
				1850=-.417	1860=-.53
				1870=-.649	1880=-.849
				1890=-.113	1900=-.166
				1910=-.21	1920=-.36
				1930=-.417	1940=-.53
				1950=-.649	1960=-.849
				1970=-.113	1980=-.166
				1990=-.21	2000=-.36
				2010=-.417	2020=-.53
				2030=-.649	2040=-.849
				2050=-.113	2060=-.166
				2070=-.21	2080=-.36
				2090=-.417	2100=-.53
				2110=-.649	2120=-.849
				2130=-.113	2140=-.166
				2150=-.21	2160=-.36
				2170=-.417	2180=-.53
				2190=-.649	2200=-.849
				2210=-.113	2220=-.166
				2230=-.21	2240=-.36
				2250=-.417	2260=-.53
				2270=-.649	2280=-.849
				2290=-.113	2300=-.166
				2310=-.21	2320=-.36
				2330=-.417	2340=-.53
				2350=-.649	2360=-.849
				2370=-.113	2380=-.166
				2390=-.21	2400=-.36
				2410=-.417	2420=-.53
				2430=-.649	2440=-.849
				2450=-.113	2460=-.166
				2470=-.21	2480=-.36
				2490=-.417	2500=-.53
				2510=-.649	2520=-.849
				2530=-.113	2540=-.166
				2550=-.21	2560=-.36
				2570=-.417	2580=-.53
				2590=-.649	2600=-.849
				2610=-.113	2620=-.166
				2630=-.21	2640=-.36
				2650=-.417	2660=-.53
				2670=-.649	2680=-.849
				2690=-.113	2700=-.166
				2710=-.21	2720=-.36
				2730=-.417	2740=-.53
				2750=-.649	2760=-.849
				2770=-.113	2780=-.166
				2790=-.21	2800=-.36
				2810=-.417	2820=-.53
				2830=-.649	2840=-.849
				2850=-.113	2860=-.166
				2870=-.21	2880=-.36
				2890=-.417	2900=-.53
				2910=-.649	2920=-.849
				2930=-.113	2940=-.166
				2950=-.21	2960=-.36
				2970=-.417	2980=-.53
				2990=-.649	3000=-.849
				3010=-.113	3020=-.166
				3030=-.21	3040=-.36
				3050=-.417	3060=-.53
				3070=-.649	3080=-.849
				3090=-.113	3100=-.166
				3110=-.21	3120=-.36
				3130=-.417	3140=-.53
				3150=-.649	3160=-.849
				3170=-.113	3180=-.166
				3190=-.21	3200=-.36
				3210=-.417	3220=-.53
				3230=-.649	3240=-.849
				3250=-.113	3260=-.166
				3270=-.21	3280=-.36
				3290=-.417	3300=-.53
				3310=-.649	3320=-.849
				3330=-.113	3340=-.166
				3350=-.21	3360=-.36
				3370=-.417	3380=-.53
				3390=-.649	3400=-.849
				3410=-.113	3420=-.166
				3430=-.21	3440=-.36
				3450=-.417	3460=-.53
				3470=-.649	3480=-.849
				3490=-.113	3500=-.166
				3510=-.21	3520=-.36
				3530=-.417	3540=-.53
				3550=-.649	3560=-.849
				3570=-.113	3580=-.166
				3590=-.21	3600=-.36
				3610=-.417	3620=-.53
				3630=-.649	3640=-.849
				3650=-.113	3660=-.166
				3670=-.21	3680=-.36
				3690=-.417	3700=-.53
				3710=-.649	3720=-.849
				3730=-.113	3740=-.166
				3750=-.21	3760=-.36
				3770=-.417	3780=-.53
				3790=-.649	3800=-.849
				3810=-.113	3820=-.166
				3830=-.21	3840=-.36
				3850=-.417	3860=-.53
				3870=-.649	3880=-.849
				3890=-.113	3900=-.166
				3910=-.21	3920=-.36
				3930=-.417	3940=-.53
				3950=-.649	3960=-.849
				3970=-.113	3980=-.166
				3990=-.21	4000=-.36
				4010=-.417	4020=-.53
				4030=-.649	4040=-.849
				4050=-.113	4060=-.166
				4070=-.21	4080=-.36
				4090=-.417	4100=-.53
				4110=-.649	4120=-.849
				4130=-.113	4140=-.166
				4150=-.21	4160=-.36
				4170=-.417	4180=-.53
				4190=-.649	4200=-.849
				4210=-.113	4220=-.166
				4230=-.21	4240=-.36
				4250=-.417	4260=-.53
				4270=-.649	4280=-.849
				4290=-.113	4300=-.166
				4310=-.21	4320=-.36
				4330=-.417	4340=-.53
				4350=-.649	4360=-.849
				4370=-.113	4380=-.166
				4390=-.21	4400=-.36
				4410=-.417	4420=-.53
				4430=-.649	4440=-.849
				4450=-.113	4460=-.166
				4470=-.21	4480=-.36
				4490=-.417	4500=-.53
				4510=-.649	4520=-.849
				4530=-.113	4540=-.166
				4550=-.21	4560=-.36
				4570=-.417	4580=-.53
				4590=-.649	4600=-.849
				4610=-.113	4620=-.166
				4630=-.21	4640=-.36
				4650=-.417	4660=-.53
				4670=-.649	4680=-.849
				4690=-.113	4700=-.166
				4710=-.21	4720=-.36
				4730=-.417	4740=-.53
				4750=-.649	4760=-.849
				4770=-.113	4780=-.166
				4790=-.21	4800=-.36
				4810=-.417	4820=-.53
				4830=-.649	4840=-.849
				4850=-.113	4860=-.166
				4870=-.21	4880=-.36
				4890=-.417	4900=-.53
				4910=-.649	4920=-.849
				4930=-.113	4940=-.166
				4950=-.21	4960=-.36
				4970=-.417	4980=-.53
				4990=-.649	5000=-.849
				5010=-.113	5020=-.166
				5030=-.21	5040=-.36
				5050=-.417	5060=-.53
				5070=-.649	5080=-.849
				5090=-.113	5100=-.166
				5110=-.21	5120=-.36
				5130=-.417	5140=-.53
				5150=-.649	5160=-.849
				5170=-.113	5180=-.166
				5190=-.21	5200=-.36
				5210=-.417	5220=-.53
				5230=-.649	5240=-.849
				5250=-.113	5260=-.166
				5270=-.21	5280=-.36
				5290=-.417	5300=-.53
				5310=-.649	5320=-.849
				5330=-.113	5340=-.166
				5350=-.21	5360=-.36
				5370=-.417	5380=-.53
				5390=-.649	5400=-.849
				5410=-.113	5420=-.166
				5430=-.21	5440=-.36
				5450=-.417	5460=-.53
				5470=-.649	5480=-.849
				5490=-.113	5500=-.166
				5510=-.21	55

Effet r moyen	(41)	7.8
220=-.069	330=-1E-03	340=-.063
225	420=-.016	430=-.066
510=-.816	520=-.612	530=-.403
539	610=-.389	620=-.358
700=-.089		
Effet C1 moyen	(42)	7.9
320=-.014	330=-.06	340=-.098
837	420=-.013	430=-.015
510=-.74	520=-1.014	530=-1.168
825	610=-1.445	620=-1.145
	700=-.016	
Effet C2 moyen	(43)	7.10
320=-.081	330=-3E-03	340=-.078
2	420=-.044	430=-.091
510=-2.018	520=-1.811	530=-1.476
8	600=-1.687	610=-1.312
	700=-.147	
T(R-PADC)(R-VAL)	(44)	3.9
		130 ^b
320=-.027	330=-.064	340=-.226
193	420=-.141	430=-.122
510=-.656	520=-.601	530=-.554
85	610=-.389	620=-.365
	700=-.122	
T(R-PADC)(S-VAL)	(45)	3.10
		130 ^b
320=-.207	330=-.145	340=-.186
207	420=-.248	430=-.289
25	510=-2.104	520=-1.795
	600=-1.114	610=-1.197
	700=-.351	

350=-.15	360=-.222	370=-.233	380=-.202	390=-.16	400=-.075	410=-.
450=-.194	460=-.327	470=-.502	480=-.695	490=-.837	500=-.899	
540=-.204	550=-.123	560=-.123	570=-.172	580=-.226	590=-.232	600=-
630=-.385	640=-.349	650=-.302	660=-.236	670=-.18	680=-.13	690=-.102
350=-.149	360=-.133	370=-.043	380=-.033	390=-.016	400=-.032	410=-.
450=-.084	460=-.137	470=-.204	480=-.264	490=-.33	500=-.537	
540=-1.171	550=-.904	560=-.384	570=-.389	580=-.994	590=-1.454	60
630=-.888	640=-.554	650=-.31	660=-.164	670=-.087	680=-.043	690=-.
350=-.234	360=-.413	370=-.515	380=-.445	390=-.273	400=-.089	410=-
450=-.189	460=-.363	470=-.638	480=-.99	490=-1.742	500=-1.99	
540=-1.476	550=-.92	560=-.4	570=-1.078	580=-1.586	590=-1.814	69
630=-.329	640=-.017	650=-.179	660=-.225	670=-.23	680=-.189	
350=-.443	360=-.615	370=-.601	380=-.412	390=-.24	400=-.172	410=-.
450=-.172	460=-.253	470=-.366	480=-.497	490=-.601	500=-.66	
540=-.448	550=-.33	560=-.339	570=-.33	580=-.339	590=-.366	600=-.3
630=-.362	640=-.326	650=-.281	660=-.226	670=-.186	680=-.154	690=-.127
350=-.269	360=-.289	370=-.227	380=-.104	390=-.042	400=-.062	410=-.
450=-.454	460=-.702	470=-1.052	480=-1.506	490=-1.838	500=-2.1	
540=-1.424	550=-.991	560=-.764	570=-.743	580=-.867	590=-.991	
630=-1.156	640=-1.052	650=-.887	660=-.722	670=-.537	680=-.413	

T(S-PADC)(S-VAL)			(46)			3.11			130 b)			426, 27								
320=	659	320=	367	350=	451	360=	624	370=	614	380=	413	390=	24	400=	177	410=	.1			
41	430=	124	430=	115	440=	124	450=	172	460=	24	470=	365	480=	499	490=	595	500=	.655		
510=	642	510=	595	520=	522	540=	441	550=	365	560=	336	570=	31	580=	336	590=	350	.600=		
600=	610=	354	620=	334	630=	336	640=	307	650=	269	660=	192	670=	172	680=	134	690=	.096		
700=	.086																			
T(S-PADC)(R-VAL)			(47)			3.12			130 b)			426, 27								
320=	189	320=	126	340=	189	350=	273	360=	315	370=	273	380=	105	390=	842	400=	884	410=		
410=	430=	252	430=	252	440=	254	450=	441	460=	694	470=	1,073	480=	1,515	490=	1,893	500=	2,1		
510=	510=	2,104	520=	1,793	530=	1,409	540=	989	550=	715	560=	631	570=	694	580=	82	590=	946		
600=	1,072	610=	1,126	620=	1,157	630=	1,094	640=	999	650=	841	660=	652	670=	505	680=	373			
700=	254		252																	
T(S-AMA)(S-VAL)			(48)			[7]			159			386, 17								
320=	0	320=	187	340=	241	350=	429	360=	51	370=	443	380=	349	390=	295	400=	268	410=	.201	
420=	1,124	430=	852	440=	814	450=	754	460=	681	470=	605	480=	541	490=	484	500=	335	510=	3	
510=	520=	832	520=	899	530=	779	540=	779	550=	617	560=	416	570=	255	580=	147	590=	894	600=	.8
610=	826	620=	814	630=	841	640=	827	650=	826											
T(S-AMA)(R-VAL)			(49)			[7]			157			386, 17								
320=	857	330=	876	340=	134	350=	192	360=	172	370=	115	380=	839	390=	819	400=	886	410=		
420=	420=	192	430=	211	440=	288	450=	403	460=	615	470=	834	480=	1,21	490=	1,513	500=	1,691		
510=	1,729	520=	1,576	530=	1,345	540=	1,876	550=	884	560=	749	570=	691	580=	691	590=	691	500=	1,691	
600=	.73	610=	.73	620=	.672	630=	.595	640=	.518	650=	.442	660=	.403							
C(S-AMA)(S-VAL)			(50)			[7]			152			386, 17								
320=	847	330=	846	340=	114	350=	203	360=	397	370=	374	380=	28	390=	163	400=	14	410=	.11	
420=	846	430=	824	440=	141	450=	281	460=	390	470=	562	480=	679	490=	702	500=	655	510=	600	
510=	1,515	520=	1,304	530=	1,074	540=	1,27	550=	701	560=	1,038	570=	1,496	580=	1,66	590=	1,539	600=		
610=	1,379	620=	1,122	630=	.771	640=	.467	650=	.303	660=	.187									

T(S-AMA)(S-SER) (56) [7] 158 374,13
 320=.016 330=.081 340=.243 350=.422 360=.52 370=.487 380=.39 390=.341 400=.303 410=.2
 43 420=.146 430=.085 440=.0 450=.085 460=-.082 470=-.098 480=-.049 490=.097 500=.26 510=.211
 0=.633 520=.945 530=.91 540=.823 550=.682 560=.52 570=.373 580=.308 590=.26 600=.211
 610=.162 620=.15 630=.113 640=.097 650=.081 660=.081

T(S-AMA)(R-SER) (57) [7] 160 374,13
 320=.047 330=.059 340=.119 350=.203 360=.191 370=.119 380=.036 390=.036 400=.095 410=
 167 420=.073 430=.203 440=.263 450=.395 460=.470 470=.393 480=.1,259 490=.1,56 500=.1,51
 510=.1,799 520=.1,643 530=.1,391 540=.1,079 550=.815 560=.624 570=.503 580=.479 590=.503
 600=.527 610=.539 620=.527 630=.491 640=.456 650=.371

T(S-AMA)(S-SER) (58) [7] 159 374,13
 320=0 330=.097 340=.219 350=.389 360=.462 370=.478 380=.316 390=.243 400=.194 410=.17
 147 420=.073 430=0 440=-.122 450=-.244 460=-.366 470=-.468 480=-.61 490=.634 500=.39 510=-
 12 520=.121 530=.437 540=.852 550=.1,267 560=.1,583 570=.1,785 580=.1,656 590=.1,461 600=1.
 610=.804 620=.56 630=.341 640=.134 650=.121 660=.121

C(S-AMA)(R-SER) (59) [7] 166 374,13
 320=.047 330=.118 340=.237 350=.402 360=.474 370=.379 380=.213 390=.071 400=.047 410=
 .071 420=.071 430=0 440=-.095 450=-.214 460=-.38 470=-.546 480=-.712 490=-.783 500=-.712 510=5
 10=-.451 520=-.072 530=.379 540=.948 550=.1,469 560=.2,814 570=.2,417 580=.2,536 590=.2,394 600=60
 0=.2,833 610=.1,635 620=.1,114 630=.734 640=.474 650=.331 660=.189

T(S-AMA)(S-ALA) (60) [7] 142 358,14
 320=.058 330=.175 340=.336 350=.555 360=.643 370=.555 380=.453 390=.394 400=.38 410=.
 326 420=.253 430=.16 440=.102 450=.073 460=.087 470=.131 480=.233 490=.438 500=.716 510=60
 510=.067 520=.1,272 530=.1,272 540=.1,125 550=.892 560=.643 570=.482 580=.394 590=.35 600=60
 0=.321 610=.307 620=.321 630=.292 640=.292 650=.277 660=.277

T(S-AMA)(R-ALA)										(61)		[7]		143		358, 14				
320=	.054	330=	.087	340=	.152	350=	.286	360=	.185	370=	.087	380=	.021	390=	.021	400=	.076	410=		
7	141	420=	.163	430=	.185	440=	.239	450=	.359	460=	.533	470=	.762	480=	1.023	490=	1.263	500=	1.43	
	510=	1.148	520=	1.371	530=	1.175	540=	.958	550=	.718	560=	.577	570=	.479	580=	.435	590=	.435		
	600=	.435	610=	.446	620=	.424	630=	.402	640=	.37	650=	.357	660=	.315						
C(S-AMA)(S-ALA)										(62)		[7]		162		358, 14				
320=	0	330=	.096	340=	.192	350=	.384	360=	.594	370=	.48	380=	.336	390=	.24	400=	.192	410=	.168	
	420=	.096	430=	-.025	440=	-.145	450=	-.289	460=	-.457	470=	-.649	480=	-.793	490=	-.841	500=	-.745	510=	.51
	0=	529	520=	-.241	530=	.12	540=	.528	550=	1.833	560=	1.441	570=	1.825	580=	1.97	590=	1.813	600=	600=
	1.633	610=	1.273	620=	.864	630=	.6	640=	.336	650=	.216	660=	.192							
C(S-AMA)(R-ALA)										(63)		[7]		169		358, 14				
320=	0	330=	.095	340=	.235	350=	.383	360=	.447	370=	.319	380=	.095	390=	-.032	400=	-.032	410=	.03	
1	420=	.031	430=	.032	440=	-.128	450=	-.256	460=	-.416	470=	-.544	480=	-.704	490=	-.768	500=	-.672	60	
	510=	.384	520=	-.032	530=	.383	540=	.959	550=	1.438	560=	1.95	570=	2.334	580=	2.429	590=	2.302		
	0=	1.862	610=	1.534	620=	1.119	630=	.767	640=	.511	650=	.351	660=	.319						
T(S-AMA)GLY										(64)		[7]		143		344, 12				
320=	.058	330=	.093	340=	.176	350=	.281	360=	.328	370=	.269	380=	.199	390=	.187	400=	.222	410=		
	.234	420=	.199	430=	.164	440=	.176	450=	.222	460=	.328	470=	.445	480=	.621	490=	.809	500=	.965	
	510=	1.114	520=	1.138	530=	1.067	540=	.983	550=	.799	560=	.598	570=	.504	580=	.481	590=	.457		
	600=	.434	610=	.41	620=	.375	630=	.352	640=	.305	650=	.246	660=	.199						
C(S-AMA)GLY										(65)		[7]		155		344, 12				
320=	.023	330=	.069	340=	.165	350=	.348	360=	.417	370=	.371	380=	.232	390=	.139	400=	.116	410=		
	.116	420=	.092	430=	.023	440=	-.07	450=	-.289	460=	-.349	470=	-.511	480=	-.697	490=	-.79	500=	-.744	
	510=	.558	520=	.226	530=	.139	540=	.626	550=	1.091	560=	1.532	570=	1.95	580=	2.089	590=	1.997	6	
	00=	1.718	610=	1.346	620=	.905	630=	.683	640=	.371	650=	.232	660=	.139						

9 Résumé

=====

Après une introduction qui permet de situer ce travail dans le contexte général de la stéréosélectivité des complexes mixtes $\text{Co(III)-aminotricarboxylate-acide aminé } ([\text{CoL}(\text{AA})])$, puis dans le contexte particulier du travail de thèse de COLOMB [7], nous présentons la synthèse de deux nouveaux ligands qui nous permettent de résoudre le problème de la configuration absolue de ce type de complexes mixtes ainsi que celui de l'isomérisation cis-trans rencontrée avec les complexes $[\text{Co}(\text{S-AMA})(\text{AA})]^-$ (chapitre 2).

Le ligand principal PADC possède une structure rigide qui lui est conférée par son cycle pipéridinique. Sa configuration n'autorise donc qu'un seul mode de coordination autour de l'atome central. Une comparaison des spectres de dichroïsme circulaire entre $\text{trans-}[\text{Co}(\text{S-AMA})(\text{R-VAL})]^-$ et $\text{trans-}[\text{Co}(\text{S-PADC})(\text{R-VAL})]^-$ nous permet de confirmer avec certitude la configuration absolue de ces complexes mixtes (chapitre 3).

Le ligand principal MAA contient un azote tertiaire interdisant une isomérisation cis-trans par un mécanisme du type $\text{SN1}(\text{CB})$. La comparaison entre l'isomérisation cis-trans des complexes $[\text{Co}(\text{MAA})(\text{AA})]^-$ et $[\text{Co}(\text{AMA})(\text{AA})]^-$ permet de conclure à un mécanisme $\text{SN1}(\text{CB})$ pour ces derniers.

L'isomérisation cis-trans des complexes $[\text{Co}(\text{MAA})(\text{AA})]^-$ ne se déroule qu'en milieu faiblement acide et en présence de charbon actif, faisant vraisemblablement intervenir un complexe labile $[\text{Co}(\text{MAA})(\text{AA})]^{2-}$ (chapitre 4).

La séparation des diastéréomères sur colonnes est étudiée pour chaque type de complexes, et une explication des diverses éluions est proposée sur la base d'une étude des différences de polarité des complexes mixtes (chapitre 5).

Une analyse des différents effets additifs composant un spectre de dichroïsme circulaire (chapitre 6), ainsi qu'une

étude empirique des spectres CD de $[\text{Co}(\text{MAA})(\text{VAL})]^-$ nous permet de définir complètement ce système à l'aide de quatre effets additifs (chapitre 7).

Le chapitre 8 résume toute la partie pratique de ce travail et les valeurs $\Delta\epsilon$ sont données pour tous les spectres CD à intervalles de dix nanomètres.

10 Bibliographie

=====

- [1] R.S. CAHN, J. Chem. Educ. 41, 116 (1964)
- [2] R.S. CAHN, C. INGOLD, V. PRELOG, Angew. Chem. 78, 413 (1966)
- [3] E. FISCHER, Ber. 27, 2985 (1894)
- [4] K. BERNAUER, "Topics in Current Chemistry", 65, 3, Springer Verlag (1976)
- [5] H.P. JENSEN, F. WOLDBYE, Coord. Chem. Revs. 29, 213 (1979)
- [6] C.J. HAWKINS, "Absolute Configuration of Metals Complexes", 176 - 227, Wiley, New-York (1971)
- [7] G. COLOMB, Thèse, Université de Neuchâtel (1975)
- [8] G. COLOMB, K.BERNAUER, Helv. Chim. Acta, 60, 459 (1977)
- [9] G. COLOMB, K.BERNAUER, *ibid.* 60, 468 (1977)
- [10] J.L. SUDMEIER, A.J. SENZEL, G.L. BLACKMER, Inorg. Chem. 10, 90 (1971)
- [11] A.M. SARGESON, Pure Appl. Chem. 33, 527 (1973)
- [12] C. BERNHARD, Thèse, Université de Neuchâtel (1975)
- [13] G. VUILLE, Thèse (en préparation), Université de Neuchâtel
- [14] M. SHIBATA, H.NISHIKAWA, Y. NISHIDA, Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 2311 (1966)
- [15] R.G. PEARSON, F. BASOLO, J. Amer. Chem. Soc, 78, 4878 (1956)
- [16] G. SEARLE, F.R. KEENE, S. LINCOLN, Inorg. Chem. 17, 2362 (1956)
- [17] N. KOINE, N. SAKOTA, J. HIDAKA, Y. SHIMURA, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 1736 (1970)
- [18] N. KOINE, N. SAKOTA, J. HIDAKA, Y. SHIMURA, Inorg. Chem. 12, 859 (1973)
- [19] B.E. DOUGLAS, R.A. HAINES, J.G. BRUSCHMILLER, *ibid.* 2, 1194 (1963)

- [20] L.I. KATZIN, I. ELIEZER, *Coord. Chem. Revs.* 7, 331 (1972)
- [21] C.J. BALLHAUSEN, "Introduction to Ligand Field Theory", 106 - 107, Mc GRAW-HILL (1962)
- [22] C.E. SCHÄFFER, *Communication privée* (1980)
- [23] P. PFEIFFER, W. CHRISTELEIT, Th. HESSE, H. PFITZNER, H. THIELERT, *J. prakt. Chem.* 150, 261 (1938)
- [24] N. KOINE, N. SAKOTA, J. HIDAKA, Y. SHIMURA, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 42, 1583 (1969)
- [25] G.R. BRUBAKER, D.P. SCHAEFER, *Inorg. Chem.* 10, 2170 (1971)
- [26] H.L. SMITH, B.E. DOUGLAS, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 3885 (1964)
- [27] R. LARSSON, S.F. MASON, B.J. NORMAN, *J. Chem. Soc. (A)* 301 (1966)
- [28] S.F. MASON, B.J. NORMAN, *ibid.* 307 (1966)
- [29] T. YASUI, J. HIDAKA, Y. SHIMURA, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 39, 2417 (1966)
- [30] R.B. MARTIN, J.M. TSANGARIS, J.W. CHANG, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 821 (1968)
- [31] Y. SHIMURA, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 31, 315 (1958)
- [32] C.T. LIU, B.E. DOUGLAS, *Inorg. Chem.* 10, 1356 (1964)
- [33] A. Mc KENZIE, F.J. BARROW, *J. Chem. Soc.* 99, 1919 (1911)
- [34] J.S. MEEK, *J. Chem. Educ.* 52, 541 (1975)

11 Appendice

=====

Programme _**MONITEUR CD**

Ces cinq dernières années, l'informatique a fait une percée formidable dans les domaines public et industriel grâce notamment à l'avènement du microprocesseur. L'abondance de mini- et microordinateurs sur le marché le prouve.

La chimie n'est pas épargnée par ce phénomène et il appartient maintenant au chimiste de mener "son informatique" où il le désire et où il en a besoin.

Actuellement, l'informatique en chimie se limite souvent avant tout à des programmes mathématiques ou à des programmes liés à des appareils particuliers (mesures, analyses, etc...) qui ne sont généralement pas modifiables par l'utilisateur.

L'exemple qui va suivre est lié à notre travail et illustre un type de programme que le chimiste doit de plus en plus employer.

But du programme : stocker et gérer des spectres CD et visibles.

Dès qu'une opération quelconque est terminée, le programme affiche les possibilités suivantes à l'écran :

N)ote P)rint C)opy S)ave M)odify R)app A)dd L)oad W)hat
= = = = =

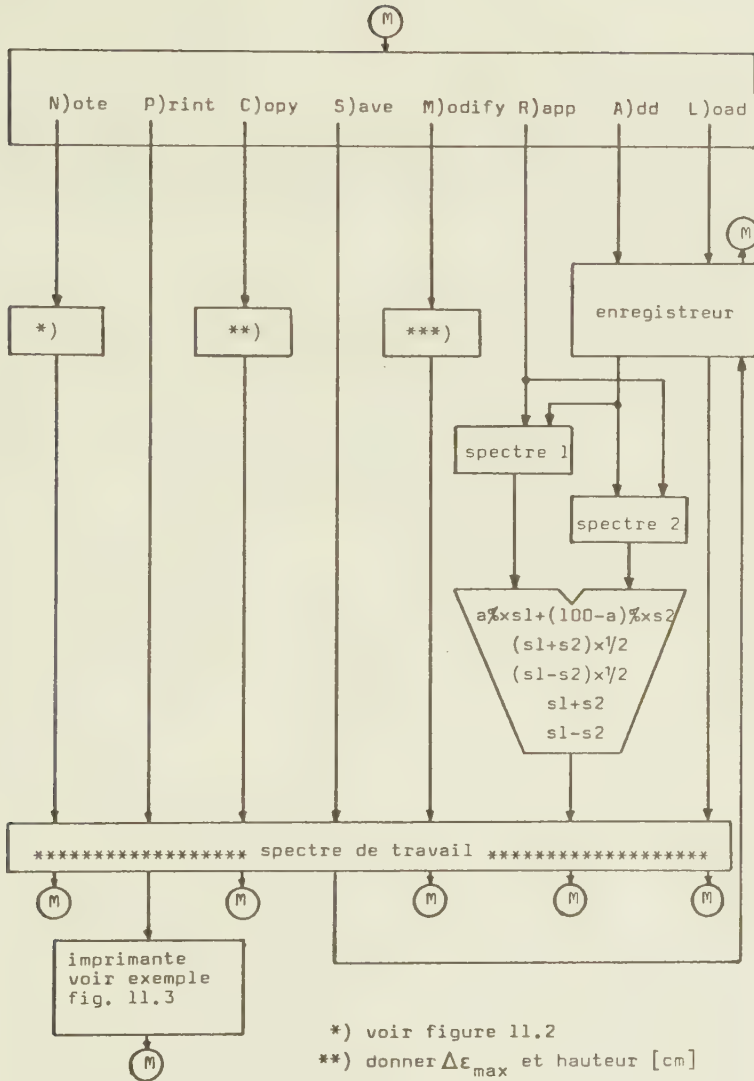
Explication des différentes possibilités (schéma général voir figure 11.1)

- N)ote : relever et transformer un spectre. Les détails se trouvent à la figure 11.2.
- P)rint : imprimer le spectre (et les données correspondantes) se trouvant dans la mémoire "spectre de travail" (voir exemple fig. 11.3).
- C)opy : transformer un spectre (ramener un spectre de la littérature à notre échelle).

- S)ave : stocker le spectre se trouvant dans la mémoire "spectre de travail" sur bande magnétique.
- M)odify : modifier une des données du spectre se trouvant dans la mémoire "spectre de travail" (E par exemple).
- R)app : effectuer une opération (addition, soustraction et pourcentage) entre les mémoires "spectre 1" et "spectre 2".
- A)dd : idem que "R)app", mais le programme charge préalablement deux spectres de l'enregistreur.
- L)oad : charger un spectre de l'enregistreur dans la mémoire "spectre de travail".
- W)hat : indiquer sur l'écran les caractéristiques générales du spectre contenu dans la mémoire "spectre de travail" (cet ordre n'est pas indiqué dans le schéma général).

D'autres exemples de programmes se sont révélés très utiles. Citons par exemple la gestion de fichier (littérature) où le classement et la recherche de mots clés sont très rapides.

La version BASIC du programme **MONITEUR CD** a été mise au point sur un microordinateur PET 2001 relié à une imprimante HEATHKIT H14. Il occupe environ 10 Kbytes de mémoire vive.



- *) voir figure 11.2
- **) donner $\Delta \epsilon_{\max}$ et hauteur [cm]
- **) changer le coefficient d'extinction

Fig. 11.1

74

DATA CD ET UIS

DATE.....

ACIDE AMINE : (S)UAL (P)UAL AUTRE....

LIGAND PRIMAIRE : (S)AAM (P)AAM AUTRE....

(C)IS (T)RANS (A)UTRE (E)IEN

NUMERO DU SPECTRE.....

POIDS MOLECULAIRE.....

EPSILON.....

SPECTRE UIS SUR SP 800 (1) SP1800 (2)

ECHELLE VISIBLE (1800) 0-0.2 (1) 0-0.5 (2) 0-1 (3) 0-2 (4)

LONGUEUR DE LA CUVE 1 MM (1) 10MM (2) 40 MM (3)

MAXIMUM DU SPECTRE UIS NM;CM:

ECHELLE CD 0.2 (1) 0.5 (2) 1 (3) 2 (4) 5 (5) 10 (6) 20 (7) 50 (8) 100 (9)

LONGUEUR DE LA CUVE 1 MM (1) 2 MM (2) 50 MM (3)

MAXIMUM DU SPECTRE CD NM;CM:

LE SPECTRE CD VA DENM ANM

DONNER LA HAUTEUR DU SPECTRE CD A:

320 NM	560 NM
330 NM	570 NM
340 NM	580 NM
350 NM	590 NM
360 NM	600 NM
370 NM	610 NM
380 NM	620 NM
390 NM	630 NM
400 NM	640 NM
410 NM	650 NM
420 NM	660 NM
430 NM	670 NM
440 NM	680 NM
450 NM	690 NM
460 NM	700 NM
470 NM	
480 NM	
490 NM	

Fig. 11.2

CSVALSAM:SEP.5

CIS-ECO-(S-MAA)-(S-VAL)J-

23.9.79

PH= 400.1 NH(VIS)= 565 EPS= 154 CONC.= 1.2E-03
NH(CD)= 598 DELTA EPS= 1.685

320=-.078	330= 0	340= .116	350= .259	360= .414	370= .466	380= .338	390= .253	400= .129	410= .10
420= .183	430= .064	440= 0	450=-.052	460=-.117	470=-.195	480=-.26	490=-.389	500=-.519	510=-
-675	520=-.83	530=-.921	540=-.882	550=-.649	560=-.184	570= .544	580= 1.14	590= 1.531	600= 1.672
610= 1.529	620= 1.285	630= .842	640= .57	650= .337	660= .194	670= .116	680= .077	690= .051	

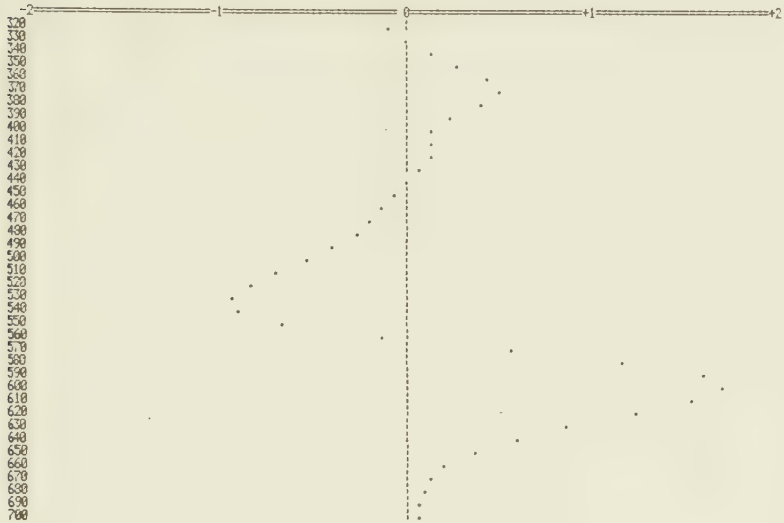


Fig. 11.3

